

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 7 月 25 日 (25.07.2002)

PCT

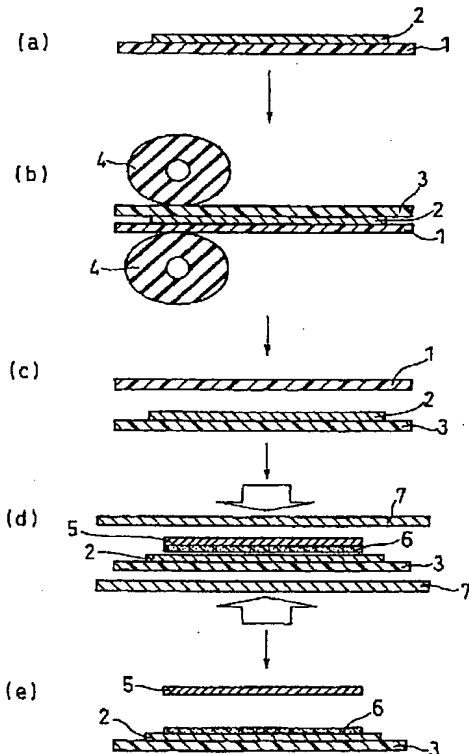
(10) 国際公開番号  
WO 02/058178 A1

(51) 国際特許分類: H01M 8/02, 8/10 特願2001-045572 2001 年 2 月 21 日 (21.02.2001) JP  
特願2001-045615 2001 年 2 月 21 日 (21.02.2001) JP  
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00257  
(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 16 日 (16.01.2002)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2001-012338 2001 年 1 月 19 日 (19.01.2001) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電  
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-  
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市  
大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古佐小 慎  
也 (KOSAKO, Shinya) [JP/JP]; 〒662-0868 兵庫県 西  
宮市 中屋町 2-3 3-2 0 2 Hyogo (JP). 保坂 正人  
(HOSAKA, Masato) [JP/JP]; 〒530-0043 大阪府 大阪

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING FUEL CELL ELECTROLYTE FILM-ELECTRODE BOND

(54) 発明の名称: 燃料電池用電解質膜-電極接合体の製造方法



(57) Abstract: A method for manufacturing a thin electrolyte film-electrode bond comprising the step of forming a hydrogen ion conductive polymer electrolyte film over a support, the processing step for reducing the adhesiveness between the support and the hydrogen ion conductive polymer electrolyte film, the step of separating/removing the support, and the step of bonding a catalyst layer and a gas diffusion layer to the hydrogen ion conductive polymer electrolyte film. Another method for manufacturing an electrolyte film-electrode bond comprising the step of bonding a hydrogen ion conductive polymer electrolyte film and a catalyst layer via a coating layer, the step of removing the coating layer, and the step of producing an electrolyte film-electrode bond by forming a gas diffusion layer on the catalyst layer, thereby providing an electrolyte film-electrode bond excellent in electrode characteristics and having a clogging-free catalyst layer.

[続葉有]



市北区天満 1-19-15-901 Osaka (JP). 内田 誠  
(UCHIDA, Makoto) (JP/JP); 〒573-1145 大阪府枚方市  
黄金野 2-16-2 Osaka (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(74) 代理人: 石井和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒541-0041  
大阪府大阪市中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本  
ビル Osaka (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

本発明は、薄い電解質膜を用いた電解質膜－電極接合体を得るべく、支持体上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成する工程、前記支持体と前記水素イオン伝導性高分子電解質膜との間の接着力を低減させる処理工程、前記支持体を剥離・除去する工程、および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜上に触媒層およびガス拡散層を接合する工程を含む電解質膜－電極接合体の製造方法を提供し、また、目詰まりのない触媒層を有し電極特性に優れた電解質膜－電極接合体を得るべく、コーティング層を介して水素イオン伝導性高分子電解質膜および触媒層を接合する工程、前記コーティング層を除去する工程、ならびに前記触媒層上にガス拡散層を形成して電解質膜－電極接合体を得る工程を含む電解質膜－電極接合体の製造方法を提供する。

## 明 細 書

## 燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法

## 技術分野

本発明は、高分子電解質型燃料電池に用いられる電解質膜－電極接合体の製造方法に関する。

## 背景技術

高分子電解質型燃料電池（PEFC）に使用される電解質膜－電極接合体は、電解質であるフィルム状の水素イオン伝導性高分子電解質膜に、アノードとなる第1のガス拡散電極およびカソードとなる第2のガス拡散電極を接合して得られる。ガス拡散電極は、ガス拡散層と触媒層とからなり、ガス拡散層は多孔質のカーボンペーパーなどで構成される。アノードおよびカソードの触媒層は貴金属の微粒子とこれらを担持したカーボン粒子などで構成される。

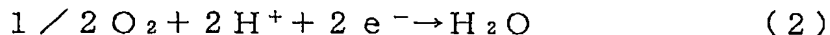
PEFC用の電解質膜－電極接合体は、図10（b）に示すように電解質であるフィルム状の高分子電解質膜141にガス拡散電極146および147を接合することによって得られる。高分子電解質膜141は通常ロールにより供給される。

図10（a）は、電解質膜－電極接合体の製造方法の一例を示し、ここでは、触媒層143および145が形成されたカーボンペーパー（ガス拡散層）142および144を、高分子電解質膜141とホットプレスにより圧接する。また、あらかじめ高分子電解質膜上に触媒層を転写または印刷などにより形成した後、カーボンペーパーを圧接する方法もある。

そして、アノード側の触媒層 1 4 3 では、式 (1) :



で表される反応が起こり、カソード側の触媒層 1 4 5 では、式 (2) :



で表される反応が起こる。そして、上記反応が起こる際、アノードで発生したプロトン（水素イオン）が高分子電解質膜 1 4 1 を介してカソードへ移動する。

このような P E F C には、高い出力電圧を出すことが要求されるが、そのためには、使用する高分子電解質膜が高いプロトン伝導性を持つこと、すなわち低い内部抵抗を持つことが必要とされる。そして、高いプロトン伝導性を得るためには、高分子電解質膜に高いプロトン伝導度を持つ材料を使用したり、できるだけ膜厚の薄い膜を使用しなくてはならない。

通常 P E F C の高分子電解質には、米国デュポン社製の N a f i o n 1 1 2 に代表されるパーフロオロスルホン酸イオノマーからなる高分子電解質膜が使用されており、約 3 0 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  の厚さを有する膜が実用化されている。

また、前記 N a f i o n より高いプロトン伝導度を持つパーフロオロスルホン酸イオノマーからなる高分子電解質膜としては、例えば旭硝子（株）製の F l e m i o n S H 膜が挙げられるが、これはスルホン酸基を含むため N a f i o n 1 1 2 より脆く、破れ易いという問題がある。従って、実用化されている膜は約 5 0  $\mu\text{m}$  以上の厚さを有する。

また、高分子電解質膜を薄膜化するため、例えば特開平 0 8 - 1 6 2 1 3 2 号公報には、多孔質ポリテトラフルオロエチレン布を芯材として用い、その多孔質空隙部に高分子電解質樹脂を含浸させ、強度を持たせた高分子電解質膜を形成する方法が開示されている。

この方法によって製造される具体的な製品としては、例えばジャパンゴアテックス（株）製の GORE-SELECT 膜などが挙げられる。この膜は補強剤の使用により約 20～30  $\mu\text{m}$  の厚さのものまで実用化されている。

つぎに、電解質膜－電極接合体の製造方法としては、触媒を含有するインク状またはペースト状の触媒－電解質混合物を、電解質膜またはガス拡散層の表面に印刷またはスプレーなどで塗布する方法がある。いずれの方法においても、上記混合物を塗布した後、電解質膜とガス拡散電極とをホットプレスなどにより接合させる（例えば、特開平 6－203849 号、特開平 8－88011 号および特開平 8－106915 号各公報）。

また、電解質膜－電極接合体を製造する他の方法として、あらかじめ支持体上に形成した触媒層を、ホットプレスまたは熱ロールによって電解質膜に転写する方法がある（例えば、特開平 10－64574 号公報）。この方法は、触媒層の膜厚の制御、均一性、生産効率および電池性能という観点からは優れている。

しかし、従来の製造方法では、電解質膜用の支持体を用いずに電解質膜を取り扱う工程が含まれる。そのため、例えば膜厚が 20  $\mu\text{m}$  より薄く強度に劣る電解質膜を用いる場合、これを破損させることなく、電解質膜－電極接合体を製造することは極めて困難であった。

すなわち、電解質膜－電極接合体の製造工程中で、電解質膜用の支持体のない状態で膜厚の薄い電解質膜に引っ張り応力または剪断応力が直接的に加わると、電解質膜にピンホール、破れおよびクラックなどの欠陥が発生し易い。そして、これらの欠陥により電解質膜－電極接合体内における燃料ガスおよび空気のクロスオーバー、または短絡が発生し、PEFC の性能が著しく低下するという問題があった。

また、高いプロトン伝導度を有するパーフロオロスルホン酸イオノマーなどの高分子電解質は、スルホン酸基などの親水基を分子鎖中に多く含むため、水に溶解易いアイオノマーが燃料電池の運転作動中に徐々にカーボンペーパーなどのガス拡散層へ流れ出してしまう傾向にある。そのため、高分子電解質膜と電極との界面において、反応ガスの供給路となる細孔と、含水によりプロトン導電性を持った高分子電解質と、電子伝導体の電極材料とが形成する三相界面の反応面積が徐々に狭くなり、電池出力が低下してしまうという問題があった。さらに、高分子電解質膜と電極との接合体の外側に配置されるガス流路を有する集電体が金属からなる場合、溶け出した酸性イオノマーによりその集電体が徐々に腐食し、燃料電池の信頼性を著しく低下させるという問題もあった。

そこで、本発明は、上述のような問題点を解決すべく、プロトン伝導度の高いパーフロオロスルホン酸イオノマーを使用することができ、触媒層の上に形成し得る薄い高分子電解質膜を具備し、内部抵抗が低く高出力の高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体を提供することを目的とする。

また、本発明は、高分子電解質膜の原料液がガス拡散電極の触媒層の多孔部へ浸み込むことを防止することによって、膜厚が均一で多孔部の目詰まりがなく、電極特性に優れた高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、高いプロトン伝導度を有する高分子電解質を使用し、耐久性に優れ、高い性能を発揮する電解質膜－電極接合体、およびこの接合体を用いて構成した高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、ガス拡散層および触媒層を有するガス拡散電極と、前記ガス拡散電極に接合した水素イオン伝導性高分子電解質膜とを含む高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法であって、支持体上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成する工程、前記支持体と前記水素イオン伝導性高分子電解質膜との間の接着力を低減させる処理工程、前記支持体を剥離・除去する工程、および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜上に触媒層およびガス拡散層を接合する工程を含むことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法に関する。

前記製造方法は、少なくとも1回の膜転写工程を含み、電解質膜－電極接合体が得られるまで前記水素イオン伝導性高分子電解質膜が支持体に支持されているのが好ましい。

また、前記製造方法は、(1)第1の支持体および第2の支持体上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成する工程、(2)前記支持体上に形成した前記水素イオン伝導性高分子電解質膜上に触媒層を形成する工程、(3)前記支持体上の前記水素イオン伝導性高分子電解質膜および前記触媒層にガスケットおよびガス拡散層を圧着して接合する工程、(4)前記支持体を剥離・除去して第1の半接合体および第2の半接合体を得る工程、および(5)前記第1の半接合体および第2の半接合体を、それぞれの前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を対向させて圧着し、電解質膜－電極接合体を得る工程を有し、さらに、前記工程(1)～(4)の間において、前記支持体と前記水素イオン伝導性高分子電解質膜との間の接着力を低減させる処理工程を含むのが好ましい。

また、前記製造方法は、(I)第1の支持体および第2の支持体上に触媒層を形成する工程、(II)前記支持体上に形成した前記触媒層およびその周辺部を覆うように、前記触媒層上に水素イオン伝導性高分子電

解質膜を形成する工程、(III) 前記第 1 の支持体および第 2 の支持体を、それぞれの前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を対向させて圧着し、プレ接合体を得る工程、(IV) 前記プレ接合体から前記第 1 の支持体を剥離・除去する工程、(V) 前記工程 (IV) により露出した前記触媒層および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の上に、ガス拡散層およびガスケットを圧着する工程、(VI) 前記プレ接合体から前記第 2 の支持体を剥離・除去する工程、および (VII) 前記工程 (VI) により露出した前記触媒層および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の上に、ガス拡散層およびガスケットを圧着し、電解質膜－電極接合体を得る工程を有し、前記工程 (II) ～ (IV) の間および／または前記工程 (IV) ～

(VII) の間において、前記支持体と前記水素イオン伝導性高分子電解質膜との間の接着力を低減させる処理工程を含むのが好ましい。

また、前記製造方法においては、前記支持体上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成する工程が、転写用支持体上に形成された水素イオン伝導性高分子電解質膜を前記支持体に転写する工程であるのが好ましい。

また、前記支持体の表面または全体が加熱により水素イオン伝導性高分子電解質膜に対する接着性の低下する材料、または加熱により揮発もしくは昇華する材料で構成され、前記処理工程が前記支持体を加熱する工程であるのが好ましい。

また、前記支持体の表面または全体が冷却により水素イオン伝導性高分子電解質膜に対する接着性の低下する材料で構成され、前記処理工程が前記支持体を冷却する工程であるのが好ましい。

また、前記支持体の表面または全体が活性光線の照射により水素イオン伝導性高分子電解質膜に対する接着性の低下する材料、または活性光線の照射により揮発もしくは昇華する材料で構成され、前記処理工程が



前記支持体に活性光線を照射する工程であるのが好ましい。

また、前記支持体が表面に溶媒に溶解し得る粘着層を有し、前記処理工程が前記支持体を溶媒に接触させる工程であるのが好ましい。

また、前記処理工程が、前記支持体の、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜が形成された面と反対側の面を、減圧または加圧する工程であるのが好ましい。

さらに前記製造方法は、棒状の水素イオン伝導性フィルムまたはガス拡散性フィルムからなる補強フィルムが、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を補強するために、前記ガスカートと前記ガス拡散電極と隙間部分において、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜と前記触媒層との間、前記触媒層と前記ガス拡散層との間、または前記水素イオン伝導性高分子電解質膜同士の間、棒状の水素イオン伝導性フィルムまたはガス拡散性フィルムからなる補強フィルムを設ける工程を有するのが好ましい。

さらにまた本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質膜と、触媒層およびガス拡散層を含み前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の両面に接合されたガス拡散電極とを有する高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法であって、コーティング層を介して水素イオン伝導性高分子電解質膜および触媒層を接合する工程、前記コーティング層を除去する工程、ならびに前記触媒層上にガス拡散層を形成して電解質膜－電極接合体を得る工程を含むことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法にも関する。

この製造方法は、（a 1）触媒層上にコーティング層を形成する工程、（b 1）前記コーティング層の上に水素イオン伝導性高分子電解質溶液を塗布する工程、（c 1）前記コーティング層を除去して電解質膜－触媒層接合体を得る工程、および（d 1）前記触媒層上にガス拡散層を形

成する工程を含むのが好ましい。

また、(a 2) 高分子フィルム上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成する工程、(b 2) 前記高分子フィルムの上に触媒層を配置する工程、(c 2) 前記高分子フィルムを除去して電解質膜－触媒層接合体を得る工程、および(d 2) 前記触媒層上にガス拡散層を形成する工程を含むのが好ましい。

また、(a 3) 触媒層上に水素イオン伝導性高分子電解質を含有するコーティング層を形成する工程、(b 3) 前記コーティング層の上に水素イオン伝導性高分子電解質溶液を塗布する工程、(c 3) 前記コーティング層を除去して電解質膜－触媒層接合体を得る工程、および(d 3) 前記触媒層上にガス拡散層を形成する工程を含むのが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の一実施の形態における電解質膜形成工程と触媒層形成工程を示す縦断面図である。

図 2 は、図 1 の工程について、電解質膜用の支持体を剥離除去するまでの工程を示す縦断面図である。

図 3 は、図 2 の工程について、電解質膜－電極接合体を構成するまでの工程を示す縦断面図である。

図 4 は、本発明の他の実施の形態における触媒層形成工程から一方の電解質膜支持体を剥離・除去するまでの工程を示す縦断面図である。

図 5 は、図 4 の工程について、他方の電解質膜支持体を剥離・除去するまでの工程を示す縦断面図である。

図 6 は、図 5 の工程について、電解質膜－電極接合体を構成するまでの工程を示す縦断面図である。

図 7 は、実施例 3 における燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造工

程を示す縦断面図である。

図 8 は、実施例 4 における燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造工程を示す縦断面図である。

図 9 は、実施例 5 における燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造工程を示す縦断面図である。

図 10 は、比較例 2 における燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造工程を示す縦断面図である。

図 11 は、比較例 3 における燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造工程を示す縦断面図である。

図 12 は、本発明の参考例 1 における電解質膜－電極接合体の触媒層中のイオノマーと二官能アミンの相互作用を概念的に示す図である。

図 13 は、本発明の参考例 2 における電解質膜－電極接合体の触媒層中のイオノマーと炭素微粉末上の塩基性官能基との相互作用を概念的に示す図である。

## 発明を実施するための最良の形態

### (1) 第 1 の製造方法

本発明は、第 1 に、ガス拡散層および触媒層を有するガス拡散電極と前記ガス拡散電極に接合した水素イオン伝導性高分子電解質膜とを含む高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法であって、電解質膜用支持体（以下、単に「支持体」ともいう）上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成する工程、前記支持体と前記水素イオン伝導性高分子電解質膜との間の接着力を低減させる処理工程、前記支持体を剥離・除去する工程、および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜上に触媒層およびガス拡散層を接合する工程を含むことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法に関する。

本発明は、膜厚の薄い電解質膜を使用した場合でも、電解質膜を破損させることなく、電解質膜－電極接合体の製造を可能にする。

まず本発明の製造方法では、支持体上に電解質膜を直接的に溶媒キャスト法などで形成するか、転写用支持体上に製膜した電解質膜を電解質膜用の支持体上に転写するかにより、支持体上に電解質膜を形成する。これにより、電解質膜を形成する工程から、電解質膜および前記電解質膜上に形成した触媒層を有する支持体とガス拡散層およびガスケットを含む電池部材とを接合して一体化する工程までは、前記支持体に担持された状態で電解質膜を取り扱うことができる。

さらに、前記電池部材と電解質－触媒層形成済み支持体との接合体から、前記支持体を剥離・除去する工程では、前記圧着された各電池部材が電解質膜を支持し、かつ保護する役割を果たす。このようにして構成された二個の電解質膜－電極の半接合体（第1の半接合体および第2の半接合体）のそれぞれの電解質膜を圧着して、アノードとカソードが備わった電解質膜－電極接合体を作製する工程においても、前記圧着された各電池部材が電解質膜を保護する支持体の役割を果たす。

また、本発明の製造方法では、支持体上に触媒層を形成した後、触媒層上およびその外周の前記支持体上にかけて電解質膜を形成する。ついで、前記触媒層および電解質膜を形成した2枚の支持体を、それぞれの電解質膜側の面を対向させて、互いに圧着して接合体を形成する。この間の各工程では、各電解質膜は支持体に支持されて扱われる。ついで、この接合体から一方の支持体を剥離・除去し、さらに前記剥離・除去により露出した触媒層側の面に、ガス拡散層およびガスケットを含む電池部材を接合する。この間の各工程では、各電解質膜は他方の支持体によって支持されている。電池部材を圧着した後に、他方の支持体を剥離除去する工程から高分子膜－電極接合体を完成させるまでの各工程では、

前記圧着された各電池部材が電解質膜を支持し、かつ保護する役割を果たす。

このように、本発明の製造方法によれば、電解質膜が常に支持体、またはこれに相当する役割を有する転写用支持体もしくは電池部材に保護されている。したがって、膜厚が薄いなどの理由で機械的強度が弱い電解質膜を用いた場合でも、これに損傷を与えることなく電解質膜－電極接合体およびこれを用いたPEFCを製造することができる。すなわち、本発明によれば、電解質膜－電極接合体の製造工程での印刷、転写またはホットプレスなどにより電解質膜に加わる応力が、支持体またはこれに相当する役割を果たす電池部材などにより吸収されるので、電解質膜に大きな応力がかからず、強度が弱い電解質膜であっても、これに損傷を加えることがない。

本発明の製造方法においては、支持体に電解質膜を形成する工程と支持体を剥離・除去する工程の間、電解質膜を形成する工程と一方の支持体を剥離・除去する工程との間、および前記一方の支持体を剥離・除去する工程と前記他方の支持体を剥離・除去する工程との間の少なくともいずれかにおいて、支持体と電解質膜との接着力を低減させるための処理工程を施すことが必要である。この処理工程としては、少なくとも電解質膜が形成された支持体に、例えば紫外線、X線、ガンマー線もしくは電子線などの活性光線の照射、加熱、冷却、溶媒との接触、または気体を用いて圧力差を加えるなどの処理工程が有効である。

#### (i) 実施の形態1

本発明の電解質膜－電極接合体の製造方法の実施の形態1を、図1～3により説明する。図1は、支持体3上に電解質膜2と触媒層6を順次形成する工程を示している。まず、転写用支持体1に水素イオン伝導性高分子電解質溶液をコートにより塗布し、乾燥して、図1(a)のよう

に転写用支持体 1 上に電解質膜 2 を形成する。ついで、図 1 (b) のように、転写用支持体 1 上の電解質膜 2 に表面の接着力を小さくすることのできる別の支持体 3 を、両者の接合部に空気が入らないようにラミネータ 4 で圧着する。つぎに、図 1 (c) のように、転写用支持体 1 を電解質膜 2 から剥離除去して、支持体 3 上に電解質膜 2 を転写する。

さらに、図 1 (d) のように、支持体 3 上に転写された電解質膜 2 と、触媒層用の支持体 5 上に形成された触媒層 6 とを重ね合わせ、これらをホットプレス機 7 を用いて圧着する。ついで、触媒層用の支持体 5 を触媒層 6 から剥離し、図 1 (e) のように、電解質膜 2 上に触媒層 6 を転写する。以上のように、電解質膜 2 は図 1 (a) および (b) の工程では転写用の支持体 1 に支持され、図 1 (c) ~ (e) の各工程では電解質膜用の支持体 3 に支持されているので、損傷を受けることがない。

図 1 では、電解質膜 2 を転写法により形成する例を示したが、電解質溶液を支持体 3 上に塗布して乾燥する溶媒キャスト法により、直接に支持体 3 上に電解質膜 2 を形成することもできる。

つぎに、図 2 は電解質膜 2 上に触媒層 6 を形成した後、電解質膜 2 から支持体 3 を剥離・除去するまでの工程を示す。まず、図 2 (a) のように、電解質膜 2 と触媒層 6 を形成した支持体 3 の裏面より、紫外線ランプ 8 により紫外線を照射する。この紫外線照射などの処理工程により、支持体 3 上に転写法または溶媒キャスト法などで電解質膜 2 を形成したときに生じた両者間の接着力を、殆ど消失させることができる。

そして、図 2 (b) のように、あらかじめ撥水処理を施したガス拡散層 10、ガasket 9、および水素イオン伝導性フィルム 11 を、紫外線照射済みの支持体-電解質膜-触媒層接合体上に配設し、これらの部材をホットプレス機 12 を用いて圧着し、図 2 (c) のように一体化する。以上の図 2 (a) ~ (c) の工程では、電解質膜 2 が支持体 3 に支

持されているので損傷を受けることがない。ついで、図 2 (d) のように、支持体 3 を電解質膜 2 から剥離することにより、電解質膜－電極の半接合体 1 3 を得る。

図 2 (d) の工程では、電解質膜 2 は、ガス拡散層 1 0、ガスケット 9、および枠状に加工した水素イオン伝導性フィルム 1 1 からなる電池部材と密着して一体化されている。そのため、支持体 3 を剥離する際に電解質膜 2 に加わる応力がこれら電池部材により緩和される。このように、電解質膜 2 がこれら電池部材により支持され、かつ保護されていることに加え、前記処理工程により支持体 3 との接着力が小さくなっているため、電解質膜 2 に何ら損傷を与えることなく、容易に支持体 3 を剥離して、電解質膜－電極の半接合体 1 3 を得ることができる。

前記の接着力を小さくするための処理は、図 2 (a) のように、電解質膜 2 と触媒層 6 を形成した支持体 3 に施しても、例えば図 2 (c) のような電池部材と一体化した後の支持体 3 に施しても、同様の効果が得られる。また、水素イオン伝導性フィルム 1 1 の代わりにガス拡散性フィルムを用いてもよい。支持体－電解質膜－触媒層の接合体に、電池部材としてガス拡散層 1 0 とガスケット 9 を圧着すれば、電解質膜 2 がこれらによりほぼ十分に支持される。水素イオン伝導性フィルム 1 1 またはガス拡散性フィルムを同時に圧着することで、特にガスケットとガス拡散電極の隙間近辺の電解質膜が保護される効果が大きくなる。

このように作製された電解質膜－電極の第 1 の半接合体 1 3 および水素イオン伝導性フィルム 1 1 が圧着されていない第 2 の半接合体 1 4 とを一体化して電解質膜－電極接合体を作製する工程を図 3 に示す。前記各半接合体 1 3 および 1 4 のそれぞれの電解質膜 2 a および 2 b を、図 3 (a) のように対向させ、図 3 (b) のようにホットプレス機 1 5 を用いて圧着する。これにより、図 3 (c) のような電解質膜－電極接合

体が得られる。さらに、この接合体から空気を脱気するため、減圧容器に10分間放置する。

上記の場合、前記水素イオン伝導性フィルム11が圧着されていない二つの半接合体14を、それぞれの電解質膜2の間に前記棒状の水素イオン伝導性フィルム11またはガス拡散性フィルムを介在させて、圧着して電解質膜-電極接合体を作製してもよい。これにより、ガasketとガス拡散電極の隙間近辺の電解質膜が保護される効果を得ることができる。

#### (ii) 実施の形態2

本発明の第2の製造方法の実施の形態を図4～6により説明する。

図4は、電解質膜用の支持体21上に触媒層22を形成する工程から、触媒層22と電解質膜23を形成した2枚の支持体21aおよび21b（半接合体）を、それぞれの電解質膜23aおよび23bを圧着して得られる接合体から、一方の支持体21aを剥離・除去する工程までを示したものである。

まず、図4（a）のように、支持体21上に触媒層22を形成する。ついで、図4（b）のように触媒層22上およびその外側の支持体21上にかけて、電解質膜23を形成する。この場合、電解質膜23の形成方法は、触媒層22を形成した支持体21上に直接に形成する方法、あらかじめ転写用の支持体上に製膜した電解質膜を支持体21上に転写する方法のいずれを用いてもよい。

ついで、触媒層22と電解質膜23を形成した2枚の支持体21aおよび21bを、それぞれの電解質膜23aおよび23bを、図4（c）のように対向させ、ホットプレス機24を用いて圧着して接合し、プレ接合体25を得る。ついで、プレ接合体25に、その一方の面から、図4（d）のように紫外線ランプ26により紫外線を照射する。以上の図



4 (a) ~ (d) の各工程においては、各電解質膜 2 3 a および 2 3 b はそれぞれの支持体 2 1 a および 2 1 b によって支持されているので破損を受けることはない。

ついで、図 4 (e) のように支持体 2 1 a をブレ接合体 2 5 から剥離する。この場合、紫外線照射などの処理工程により、一方の支持体 2 1 a と電解質膜 2 3 a との接着力を殆ど消失させることができ、さらに電解質膜 2 3 a が支持体 2 1 b により支持されているので、電解質膜 2 3 a を破損させることなく、容易に支持体 2 1 a を剥離することができる。

図 5 に、ブレ接合体 2 5 から、一方の支持体 2 1 a を剥離・除去した後、他方の支持体 2 1 b を剥離・除去するまでの工程を示す。

まず、図 5 (a) のように、支持体 2 1 a を剥離したブレ接合体 2 7 に他方の支持体 2 1 b の側から、紫外線ランプ 2 8 により紫外線を照射する。ついで、撥水処理を施したガス拡散層 2 9、ガスケット 3 0、および枠状のガス拡散性フィルム 3 1 からなる電池部材を、紫外線を照射した接合体 2 7 の触媒層 2 2 a と電解質膜 2 3 a が露出した側の面に、図 5 (b) のように重ね合わせ、ホットプレス機 3 2 により圧着して、これらを図 5 (c) のように一体化する。図 5 (a) ~ (c) の各工程では、電解質膜 2 3 a および 2 3 b は支持体 2 1 b または圧着された電池部材 2 9 ~ 3 1 によって支持されているので破損を受けることはない。

ついで、図 5 (c) のように一体化されたものから、図 5 (d) のように他方の支持体 2 1 b を剥離する。この場合、電解質膜 2 3 b と支持体 2 1 b との接着力は前記紫外線照射によって小さくなっており、さらに、電解質膜 2 3 b は、圧着された各電池部材に支持されているので、電解質膜 2 3 b を破損させることなく、容易に支持体 2 1 b を剥離・除去することができる。前記の紫外線照射などの電解質膜と支持体との接

着力を小さくするための処理は、図 5 (c) のように電池部材を紫外線を照射したプレ接合体 27 と一体化した後に施しても同様の効果がある。

図 6 に、本発明に係る電解質膜－電極接合体を完成させる工程を示す。図 6 (a) に示すように、電解質膜 23a、23b および電池部材 29 ～ 31 などと一体化して得られた複合体 (図 5 (d)) の触媒層 22b と電解質膜 23b との露出面に、ガasket 33 と撥水処理を施したガス拡散層 34 を重ね合わせ、これらをホットプレス機 35 で圧着し、図 6 (b) のような電解質膜－電極接合体を構成する。

本発明の実施の形態 2 に係る製造方法では、実施の形態 1 の製造方法と同様に、一体化する電池部材として必須のものはガス拡散層およびガasket である。さらに、棒状のガス拡散性フィルムまたは水素イオン伝導性フィルムを一体化させることが好ましい。

本発明の実施の形態 1 および 2 の製造方法において、電解質膜を支持体へ転写する際には、支持体と電解質膜との接着力が転写用支持体のそれより大きくすること、また、支持体に電解質膜を形成した際の支持体と電解質膜との接着力を、電解質膜形成後の処理工程によって容易に電解質膜を剥離・除去できるほどに小さく変化させ得ることが必要である。

加熱による処理工程によって電解質膜との接着力を小さくできる電解質膜支持体の材料としては、例えば熱剥離シート (例えば、日東電工 (株) 製「リバアルファ」No. 3198LS、No. 3198MS、No. 3198HS など) などを用いることができる。これは、ポリエステル基材シート上に、熱剥離性の粘着剤を塗布したものである。さらに、支持体の表面に熱により昇華する層を形成したシート材料を用いることが有効である。熱で昇華する材料としては、例えば、トリアゾール、トリアジン、ベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、メチルベンゾトリアゾール、ナフトール、キノリン、ヒドロキシキノリン、

キノリジン、モルホリンおよびシクロヘキシルアミンなどがある。これらの材料をアルコールまたはエーテルなどの溶媒に溶かし、フィルム基板に塗布することで熱により昇華する層を形成することができる。

また、冷却による処理工程により接着力を小さくできる支持体の材料としては、例えば、天然ゴム、シス-イソプレンラバー、スチレン/イソプレンラバー、ブタジエンラバー、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、多硫化ゴム、ブチルゴム、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/プロピレン/ジエン三元共重合体、ウレタンゴム、シリコンゴムおよびフッ素ゴム、ならびにこれらの混合物などが挙げられる。また、これらの材料に、アルキルフェノール/ホルムアルデヒド樹脂、クマロン/インデン樹脂、キシレン/ホルムアルデヒド樹脂またはポリブテンなどの粘着付与剤を添加してもよい。また上記の材料の少なくとも一種または二種以上の混合物を樹脂フィルムに塗布して得られるシートを用いても同様の効果が得られる。

活性光線を照射する処理工程により接着力を小さくできる支持体の材料としては、例えばダイシングテープ（例えば、日東電工（株）製：

「エレップホルダー」UE-111AJ、UE-2092J、NBD-5170K、およびリンテック（株）製：「Adwill」D-624、D-650など）などを用いることができる。これらは、例えばポリオレフィンの基材シート上に、アクリル系粘着剤などを塗布して得られるものである。さらに、支持体の表面に活性光線照射により昇華する層を形成したシート材料を用いることができる。活性光線照射により昇華する材料としては、例えば、ポリ（2，2，2-トリフルオロエチル- $\alpha$ -クロロアクリレート）などのレジスト剤、およびポリアセタールなど活性光線で重合を起こしやすい材料などが挙げられる。活性光線としては、紫外線以外にX線、ガンマ線または電子線などを用いることがで

きる。

溶媒と接触させる処理工程により接着力を小さくできる支持体の材料としては、表面に溶媒に溶解する粘着層を形成したシート材料を用いることができる。粘着層の材料としては、例えば溶媒が水の場合は、水溶性インキ（例えば、十条ケミカル（株）製MS-03C）、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミン、ポリビニルピロリドンなどの合成高分子、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉、トウモロコシ澱粉などの天然澱粉、およびこれらを酸化、アルファ化、エーテル化またはエステル化処理した加工澱粉、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース誘導体、タンパク質、ゼラチン、にかわ、カゼイン、セラック、アラビアゴム、およびデキストリンなどを用いることができる。また、溶媒が有機溶媒の場合には、天然ゴム、アスファルト、クロロプレン系樹脂、ニトリルゴム系樹脂、スチレン系樹脂、ブチルゴム、ポリサルファイド、シリコーンゴム、酢酸ビニルまたはニトロセルロースなどを用いることができる。

本発明の実施の形態1および2に係る製造方法において支持体を電解質膜から剥離する工程では、支持体と電解質膜の接着部に気体を噴射しながら支持体を剥離することも有効である。この方法により、剥離時に電解質膜を破損させることなく、しかも電解質膜と触媒層との間や触媒層とガス拡散層との間の剥離を防止することができる。

本発明の実施の形態1および2の製造方法において支持体上に電解質膜を形成する方法として、転写用支持体上に電解質膜を形成した後、この電解質膜を支持体に転写する方法を採る場合には、例えば、日東電工（株）製の「SUNMAP」など超高分子量ポリエチレン多孔質シート、紙、合成紙、布、不織布、皮革、セルロース、セロハン、またはセルロイドなどの通気性多孔質板を支持体の材料として用いることが有効であ

る。一方、支持体上に直接に電解質膜を形成する場合には、電解質溶液の溶媒が多孔質の支持体に染み込んで良好な膜を形成することができないため、多孔質の支持体を用いるのは好ましくない。

この通気性多孔質板からなる支持体上に転写法により形成された電解質膜形成面の反対側の面より、気体で減圧または加圧し、その減加圧の度合いにより、多孔質板の微少な空隙から電解質膜に伝達される圧力を変化させ、支持体と電解質膜の接着力を容易に制御することができる。この制御方法を用いて、電解質膜との接着力を大きくする必要がある工程では減圧し、また、支持体を剥離する工程では、減圧度を緩めるか、加圧することにより電解質膜を剥離・除去することができる。

また、前記多孔質シートからなる支持体を電解質膜から剥離する際に、支持体に水などの液体を染み込ませ、電解質膜との粘着力を変化させて剥離させることも有効である。この場合、支持体自体または支持体の表面処理部分が電解質溶液の溶媒に侵されないことが好ましい。

本発明の実施の形態 1 および 2 の製造方法において、転写用支持体は、薄い膜厚の電解質膜を担持させ、これを電解質膜用の支持体に転写するために用いる。その基材として、例えば、ポリエステル、ポリフェニルサルファン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、アセテート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリイミド、アラミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリサルフォン、ポリフタルアミド、ポリアミドイミド、ポリケトン、ポリアリレートなどの樹脂のフィルム、または紙、合成紙、織布、不織布、皮革、セルロース、セロハン、セルロイド、金属板、金属箔などを用いることができる。転写用支持体の適切な厚さは 10 ~ 100  $\mu\text{m}$  であり、その基材は電解質膜の剥離性を良くするために、臨界面張力が小さいもの、すなわち、電解質膜との接

着力が大きくないものを用いることが好ましい。

電解質膜との接着力を弱め、電解質膜の剥離を容易にするため、転写用支持体として、上記の樹脂フィルム基材に、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、高級脂肪族アルコール、オルガノポリシロキサン、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、金属石鹸類、有機カルボン酸およびその誘導体、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、ジメチルシリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、反応性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、シランカップリング剤の反応化合物、シリコーンゴム、シリコーンコンパウンド、シリコーンワックスなどの滑剤の単体、もしくはこれらのうちの2種以上を混合したものを塗布して得られるものを用いることができる。

本発明の実施の形態1および2の製造方法においては、電解質層—電極接合体の電解質層が2枚の電解質膜から構成されており、ピンホールなどの欠陥が存在する薄膜の電解質膜を使用した場合でも、2枚の膜を圧接して一体化した電解質層が形成される。そのため、膜の欠陥部が重なって貫通孔が形成される確率は極めて小さくなるので信頼性が高いPEFCが得られる。

この場合、膜間に空気が残らないように電解質膜—電極接合体を形成することが必要である。これは、膜厚が薄い電解質膜を用いた場合でも、カソードとアノードの間のガスのクロスオーバーを引き起こす経路を実質的になくし、高出力で信頼性が高いPEFCを製造するために重要である。

前記接合部に空気層が残存すると、プロトン伝導チャネルが分断され、さらに、1枚目の電解質膜の欠陥部、空気層、および2枚目の電解質膜の欠陥部の三者が、燃料ガスおよび空気が通過し得るチャネルを形成し

てクロスオーバーが発生する可能性がある。

前記接合部に空気層を残存させないためには、必ずしも圧接時に接合部への空気の巻き込みを完全に防止する必要はなく、2枚の膜を接合したのち、接合部に残存する空気を真空チャンバー中で脱気してもよい。この場合、真空チャンバーに電解質層-電極接合体を入れ、残存空気の急激な膨張による前記接合体の部分破裂を引き起こすことがないように、徐々に、かつ段階的に減圧することが好ましい。また、真空チャンバーに前記接合体を入れる前に、数気圧のオートクレーブ中に加温しながら放置することも部分破裂の防止に効果がある。

圧接時に膜間に空気を巻き込ませないためには、水またはアルコールなどの溶媒を、接合面に噴霧器で少量吹き付けた後に圧接する方法も有効である。

さらに、前記2枚の電解質膜を重ね合わせ、真空チャンバー中の真空または減圧雰囲気中で圧接することも有効である。また、巻き込んだ気泡が接合部から逸散し易くするために、水素など膜を透過し易い気体の雰囲気中で圧接してもよい。また、本発明の実施の形態2の製造方法に適用する方法としては、一方の面に触媒層および電解質膜を備えた2枚の支持体の電解質膜面を重ね合わせ、くさび状に端部からロールで少しずつ圧接する方法が好ましい。また、熱ローラを使用して圧接する方法が有効である。

上記本発明の実施の形態1および2の製造方法により、高出力で信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を作製するためには、電解質膜は膜厚3～10 $\mu$ mの薄い膜であることが効果的である。

本発明の実施の形態1および2の製造方法においては、水素イオン伝導性フィルムあるいはガス拡散性フィルムからなる枠状の補強フィルムを、ガスケットとガス拡散電極との隙間部分の電解質層を覆うように、

電解質層と触媒層の間、触媒層とガス拡散層の間、または電解質層を形成する二枚の電解質膜の間に挟持させることが好ましい。

これにより、最も応力の集中しやすいガスケットとガス拡散電極の隙間が補強フィルムで覆われ、電解質膜－電極接合体を構成する工程でガスケットとガス拡散電極の隙間およびその近辺に存在する電解質膜が保護されるので、この部分の電解質膜が引き裂かれたり、傷やピンホールが発生するのを防止できる。さらに、燃料電池を運転中にガスケットとガス拡散電極との間に生じる燃料ガスと空気の圧力差、あるいは湿度の変動による膜の摺動に伴う応力によるピンホールや膜破れの発生、ガス拡散電極のエッジによる部分的な切断などの電解質層の損傷を防止できる。

補強フィルムとして水素イオン伝導性フィルムを用い、このフィルムを電解質層と触媒層の間、あるいは触媒層とガス拡散層の間に挟持させた場合には、触媒層と導電性フィルムとの接着性が良くなる。これは、水素イオン伝導性フィルムと同質のプロトン導電性の樹脂が触媒層中に含まれているからである。また、ガスケットの下に挿入される部分の水素イオン伝導性フィルムはガスケットと電解質層との間に介在するが、水素イオン伝導性フィルムとガスケットとの接着性が良いので燃料電池の密封性に支障をきたさない。また、このフィルムを電解質膜間あるいは電解質層と触媒層の間に設置する場合には、フィルムにプロトン導電性があるので、フィルム設置によりガス拡散電極の反応面積を減少させることはない。水素イオン伝導性フィルムとしては、パーフルオロスルホン酸系の電解質膜が、強度が高いので特に好ましい。これに該当するフィルムとしては、例えば米国デュポン（株）製のナフィオン112、旭硝子（株）製のフレミオン、ジャパングアテックス（株）製のGORE-SELECT、旭化成（株）製のAciplexなどを用いること



ができる。

また、補強フィルムとしてガス拡散性フィルムを用いた場合には、水素イオン伝導性フィルムを用いた場合と同様に、燃料電池の製造工程中や運転中の電解質膜の破損を防止する効果がある。その上、ガス拡散性フィルムが電解質膜間、電解質層と触媒層との間、触媒層とガス拡散層との間の何れに設置される場合でも、ガス拡散性フィルムで被覆された部分のプロトン導電性を損なうことがないので、ガス拡散電極の開口率を減少させることはない。

ガス拡散性のフィルムとしては、通気度が高く、膜厚が薄く、しかも十分な強度を有するフィルムを用いるのが好ましく、これらの条件を満たす高い信頼性の材料としては、フッ素系ポリマーからなるフィルムがあり、具体的には、4-フッ化エチレン樹脂の多孔質膜（例えば、日東電工（株）製：MICRO-TEXなど）などが挙げられる。

さらに本発明の実施の形態1および2の製造方法においては、電解質膜に枠状の厚膜部を設け、かつ、前記厚膜部をガスケットとガス拡散電極との隙間部分を覆うように配置することが好ましい。

前記の厚膜部は、前記補強フィルムと同様に、PEFCの製造工程中や運転中の電解質膜の破損を防止する作用効果を有する。また、膜厚部が電解質で形成されているため、PEFCのプロトン導電性を損なうことは殆ど無い。電解質膜上に枠状の厚膜部を形成する方法としては、均一な厚みで形成された電解質膜の上に、電解質溶液を枠状にスクリーン印刷する方法、あるいはメタルマスクを用いて電解質溶液を枠状にスプレー塗布する方法などが有効である。

## （2）第2の製造方法

本発明は、第2に、水素イオン伝導性高分子電解質膜と、触媒層およびガス拡散層を含み前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の両面に接合

されたガス拡散電極とを有する高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法であって、コーティング層を介して水素イオン伝導性高分子電解質膜および触媒層を接合する工程、前記コーティング層を除去する工程、ならびに前記触媒層上にガス拡散層を形成して電解質膜－電極接合体を得る工程を含むことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法にも関する。

従来の燃料電池用膜－電極接合体の製造方法に対し、触媒層の上に直接高分子電解質膜を形成すれば、工程中に応力が加わらないため、破れることなく薄膜が形成されるはずであるが、高分子電解質原料溶液を直接触媒層に塗布すると、前記溶液が多孔質の触媒層に染み込んでしまい、良好な膜を得ることは困難であった。

そこで、本発明においては、特に薄い膜厚の高分子電解質膜の形成を可能とするために、まず特定の媒体（例えばコーティング層）上に薄い高分子電解質膜を形成した後、媒体を除去し、最終的に高分子電解質膜－触媒層界面を得ることとした。したがって、ここでいう媒体とは、表面が比較的平滑で多孔質ではなく、薄い高分子電解質膜を形成することのできるものでなければならない。

すなわち、本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質膜の両面に、触媒層、ガス拡散電極を接合して得られる電解質膜－電極接合体の製造方法であって、（１）前記触媒層の上に媒体を配置する工程、（２）前記媒体の上に高分子電解質膜を形成する工程、および（３）前記媒体を除去して前記接合体を形成する工程を含むことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法を提供する。

ただし、このときの工程（１）および工程（２）はいずれを先に行ってもよい。以下に、本発明の第２の製造方法の好ましい実施の形態について、工程（１）および工程（２）のいずれを先に行うかに分けて、説

明する。

(iii) 実施の形態 3

本発明の実施の形態 3 に係る燃料電池用電解質膜－電極の製造方法は、触媒層の上に媒体としてコーティング層を先に形成する方法であり、

(a 1) 触媒層上にコーティング層を形成する工程、(b 1) 前記コーティング層の、前記触媒層と接する面と反対の面に、水素イオン伝導性高分子電解質溶液を塗布する工程、(c 1) 前記コーティング層を除去する工程、および (d 1) 前記触媒層上にガス拡散層を形成して電解質膜－触媒層接合体を得る工程を含む。

前記コーティング層は最終的に除去する必要がある、工程 (a 1) において、200℃以下で昇華する材料、200℃以下で熱分解する材料、紫外線で分解し昇華する材料、紫外線で分解し溶媒に溶解する材料、水溶性材料、または有機溶媒に溶解する材料により前記コーティング層を形成するのが有効である。ここで、200℃以下としたのは、高分子電解質であるパーフルオロスルホン酸イオノマーは200℃以下では熱分解しないからである。

200℃以下で昇華する材料としては、例えばトリアゾール、トリアジン、ベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、メチルベンゾトリアゾール、ナフトール、キノリン、ヒドロキシキノリン、キノリジン、モルホリンおよびシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。これらをアルコールやエーテルなどの溶媒でペースト状にし、塗布することで層を形成することができる。

また、200℃以下で熱分解する材料としては、例えばポリオキシメチレン、ポリ- $\alpha$ -メチレンスルホン、ポリプロピレンオキシド、ポリイソブレン、ポリメタクリル酸メチルおよびポリアクリル酸メチルなどが挙げられる。

また、紫外線で分解し昇華する材料としては、例えばポリ（２，２，２－トリフルオロエチル  $\alpha$ －クロロアクリレート）などのレジスト剤、ポリアセタールなど紫外線で解重合を起こしやすい材料が挙げられる。

また、紫外線で分解し溶媒に溶解する材料としては、感光性樹脂を用いることができ、例えばポリ（メチルイソプロペニルケトン）などが挙げられる。

また、水溶性材料としては、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミン、ポリビニルピロリドンなどの合成高分子、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉、トウモロコシ澱粉などの天然澱粉、およびこれらを酸化、アルファ化、エーテル化またはエステル化処理した加工澱粉、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース誘導体、タンパク質、ゼラチン、にかわ、カゼイン、セラック、アラビアゴム、デキストリンなどがある。

また、有機溶媒に溶解する材料としては、例えば天然ゴム、アスファルト、クロロプレン系樹脂、ニトリルゴム系樹脂、スチレン系樹脂、ブチルゴム、ポリサルファイド、シリコーンゴム、酢酸ビニル、ニトロセルロースなどが挙げられる。

つぎに、前記コーティング層は、薄くかつ均一な層を形成することが可能であるという観点から、スクリーン印刷またはロールコートもしくはスプレー塗布法により形成するのが有効である。

コーティング層を形成する方法およびその後の乾燥方法は、コーティング層の材料および形成条件などに応じて当業者であれば適宜選択することができる。

また、コーティング層を形成するための材料についても、膜形成能を有する範囲で濃度および温度などを選択すればよい。

ついで実施の形態３においては、工程（b 1）として、上述のように

して形成したコーティング層の上に高分子電解質膜を形成する。

従来のようにロールで供給された高分子電解質膜を使用する場合と異なり、上述のように、この方法によれば従来よりも薄い高分子電解質膜を形成することができる。

高分子電解質膜を形成するための材料は、従来と同様の高分子電解質溶液を用いればよく、その濃度および温度などについても適宜選択することができる。また、この高分子電解質層は、前記コーティング層と同様にスクリーン印刷またはロールコートもしくはスプレー塗布法により形成するのが有効である。

そして、工程（c 1）において前記コーティング層を除去する。この除去は、コーティング層を形成する材料の種類および特性に応じて選択することができ、加熱、紫外線照射、水または溶媒への溶解などの方法を用いることができる。ただし、ここで用いる方法は、得られる接合体の性能を損なわない条件で行うことが必要であるが、かかる条件は当業者であれば適宜選択することができる。

そして、最後に工程（d 1）において、常法にしたがって前記触媒層上にガス拡散層を形成して、本発明の電解質膜－電極を得る。このとき、ガスケットなどの電池部材を配設してもよい。

#### （iv）実施の形態 4

つぎに、先に媒体の上に高分子電解質膜を形成する場合に関する本発明の実施の形態 4 は、イオン伝導性高分子電解質膜の両面に、触媒層、ガス拡散電極を接合して得られる電解質膜－電極接合体の製造方法であって、（a 2）高分子フィルム上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成する工程、（b 2）前記高分子フィルムの前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を有する面と反対の面に触媒層を配置する工程、（c 2）前記高分子フィルムを除去する工程、および（d 2）前記触媒層上にガ

ス拡散層を形成して電解質膜－触媒層接合体を得る工程を含むことを特徴とする。

ここでは、あらかじめ媒体となる高分子フィルムを形成する。この高分子フィルムは、上述の実施の形態 3 におけるコーティング層と同じ材料であってよい。すなわち前記高分子フィルムは、200℃以下で昇華する材料、200℃以下で熱分解する材料、紫外線で分解し昇華する材料、紫外線で分解し溶媒に溶解する材料、水溶性材料、または有機溶媒に溶解する材料により形成することができる。

ただし、ガス拡散電極とは別途形成するため、例えばガラス板、シャーレの上、フィルムの上に滴下または塗布、および乾燥するなどして高分子フィルムを形成すればよい。

そして、高分子フィルムの上に、高分子電解質膜を形成する。この場合も、上記実施の形態 3 と同様の材料を用いて、スクリーン印刷またはロールコートもしくはスプレー塗布法により形成することができる。

ついで、片面に高分子電解質膜を形成した高分子フィルムを、高分子電解質膜を有しない方の面で、ガス拡散電極の触媒層の上に配置し、最後に上記実施の形態 3 においてコーティング層を除去する場合と同様に、高分子フィルムを除去することにより、本発明に係る接合体を得ることができる。高分子フィルムをガス拡散電極に配置する方法としては特に制限はなく、例えば機械的に配置すればよい。

#### (v) 実施の形態 5

さらに、本発明は、イオン伝導性高分子電解質膜の両面に、触媒層、ガス拡散電極を接合してなる電解質膜－電極接合体の製造方法であって、

(a 3) 触媒層上に水素イオン伝導性高分子電解質からなるコーティング層を形成する工程、(b 3) 前記コーティング層の、前記触媒層と接する面と反対の面に、水素イオン伝導性高分子電解質溶液を塗布する工

程、(c 3) 前記コーティング層を除去する工程、および(d 3) 前記触媒層上にガス拡散層を形成して電解質膜－触媒層接合体を得る工程を含むことを特徴とする。

この実施の形態 5 では、前記コーティング層が高分子電解質膜と同じ材料である。上述のように、高分子電解質溶液が触媒層へ浸み込むことを防止するために媒体が必要であるが、この実施の形態では、高分子電解質のゲル化現象を利用し、ゲル化層を触媒層への浸み込み防止層として使用するものである。

すなわち、まず、少量の高分子電解質膜原料溶液を触媒層にスプレーで噴霧し、溶媒を揮発させる。高分子電解質の溶液は、エチルアルコールなどの溶媒を使用すると高分子電解質濃度が 10 % ～ 20 % になるとゲル化を起こすので、溶媒の揮発とともに、触媒層の表面でゼリー状あるいは半固体状のゲル化層を形成する。

このときスプレーと触媒層との距離や噴霧条件、噴霧量を適宜に選択すれば、触媒層表面に到達するときの高分子電解質の溶液の溶媒揮発状態を制御できるので、触媒層への溶液の侵入をごく表面部のみに限定することが可能である。そしてこの操作を数回繰り返すと、高分子電解質の溶液による薄いゲル化層が触媒層表面を埋め尽くすように形成できる。その後、この触媒層を 100℃～140℃で短時間乾燥させると、もはやエチルアルコールなどの溶媒には溶解しないコーティング層が形成できる。つぎに、この上に高分子電解質膜の原料溶液を塗布すると、前記コーティング層が触媒層への原料溶液に対する遮断層となり、高分子電解質膜が良好に形成できる。前記コーティング層は高分子電解質膜と同じ材料であるので、高分子電解質膜形成後は高分子電解質膜の一部としてプロトン伝導性を発揮することができる。

なお、以上の方法においては、高分子電解質膜の片面にガス拡散電極

が接している状態のものができるが、すでに薄い高分子電解質膜が形成されているため、高分子電解質膜のもう一方の面には、触媒層、カーボンペーパーを接合させ、燃料電池用電解質膜－電極接合体を得ることができる。

(vi) 触媒層について

ところで、本発明者らは、触媒層を、貴金属触媒および炭素粉末からなる触媒体、高分子電解質ならびに多官能性塩基性化合物を含む混合物で形成することにより、優れた燃料電池用電解質膜－電極を作製し得ることを見出した。

したがって、本発明は、高分子電解質膜と前記高分子電解質膜の両側に配した一对の電極とからなり、少なくとも一方の前記電極が、貴金属触媒および炭素粉末からなる触媒体、高分子電解質ならびに多官能性塩基性化合物を含む混合物からなる触媒層と、ガス拡散層とにより構成されていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体を提供する。

この接合体において、前記多官能性塩基性化合物は多官能アミンであるのが有効である。

また、前記触媒層が、高分子電解質に対して0.1～10wt%の多官能性塩基性化合物を含むのが有効である。

さらに本発明は、高分子電解質膜と前記高分子電解質膜の両側に配した一对の電極とからなり、少なくとも一方の前記電極が、貴金属触媒および塩基性表面官能基を有する炭素粉末からなる触媒体ならびに高分子電解質からなる触媒層と、ガス拡散層とにより構成されていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体をも提供する。

この接合体においても、前記塩基性表面官能基がアミンであるのが有効である。



さらに、本発明は、高分子電解質膜と前記高分子電解質膜の両側に配した一对の電極とからなり、前記高分子電解質膜が多官能性塩基性化合物を含むことを特徴とする高分子電解質膜とガス拡散電極とからなる高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体を提供する。

この場合も、前記多官能性塩基性化合物が多官能アミンであるのが有効である。また、前記高分子電解質膜が、高分子電解質の1～10wt%の多官能性塩基性化合物を含むのが有効である。前記多官能性塩基性化合物の主鎖部分がフッ素置換されているのも有効である。

本発明に係る高分子電解質膜とガス拡散電極とからなる高分子電解質型燃料電池用の接合体は、多官能性塩基性化合物または塩基性表面官能基を有する炭素粉末を含む。

この多官能性塩基性化合物は、接合体を構成する高分子電解質膜および／または触媒層に含ませることができ、高分子電解質であるイオノマーのスルホン酸基の一部と結合して3次元のネットワークを形成し、イオノマーがドレイン水によってガス拡散層に流れ出にくくにする。

また、塩基性表面官能基を有する炭素粉末は、電解質膜－電極接合体を構成する触媒層に含ませることができ、高分子電解質のイオノマーのスルホン酸基の一部と結合し、イオノマーがドレイン水に溶けて流出するのを防ぐ。これにより、ガス拡散層はガス透過性を維持し、触媒層および高分子電解質膜はプロトン伝導性を損ないにくくなるという機能を発揮する。

本発明に係る高分子電解質膜と前記高分子電解質膜の両面に配した一对の電極とからなる電解質膜－電極接合体について説明する。

触媒層に多官能性塩基性化合物を含む場合、本発明の高分子電解質型燃料電池用の電解質膜－電極接合体は、高分子電解質膜と前記高分子電解質膜の両面に配した一对の電極とからなり、少なくとも一方の前記電

極を、貴金属触媒と炭素粉末とからなる触媒体、高分子電解質および多官能性塩基性化合物を含む混合物からなる触媒層と、カーボンペーパー、カーボクロスなどからなるガス拡散層とにより構成する。

図 1 2 に示すように、この多官能性塩基性化合物 2 1 1 がイオノマー 2 1 2 のスルホン酸基の一部と結合して 3 次元のネットワークを形成し、イオノマーの流出を抑制するという効果を奏する。

前記多官能性塩基性化合物は、一つの分子にスルホン基と反応可能な二つ以上の官能基を有するものであればよい。例えばエチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミンなどの 2 官能アミン、ジエチレントリアミンなどの 3 官能アミン、ベンゼンジアミン、1, 2, 3-トリアミノベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラアミノベンゼンなどの芳香族多官能アミン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカ-7-エンなどのアミノ基を有する化合物、ストレプトマイシンなどの N を含む多糖類、ビタミン B 2、ビタミン B 12 などのビタミン類、キサンプテリン、ロイコプテリン、メトトレキセートなどのアザナフタレン類、キニン、ストリキーネ、ブルシンなどのアルカロイド類、グリシルアラニン、アラニルグリシン、アスパルテーム、グルタチオンなどのポリペプチド類、ピリダジン、ピリミジン、トリアジン類、テトラジン類、シンノリン、キナゾリン、フタラジン、キノキサリン、プテリジン、リゼルギン酸ジエチルアミド、アデニン、ベンゾイミダゾール、プリン、ヒドラジド、ニコチン、テトラヒドロ葉酸、ヘキサメチレントトラミン、4, 4'-ジアミノビフェニルなどが挙げられる。

なかでも、比較的マイルドな条件で酸と塩基の化学反応が起こるとい

う観点から、多官能性アミンであるのが好ましい。

また、前記多官能性塩基性化合物の骨格部分の水素がフッ素置換されているのが好ましい。フッ素置換されていることで、水素原子引き抜き反応などによる分解を防止でき、高い信頼性を実現できるからである。

前記フッ素置換多官能アミンとしては、テトラフロロ-*p*-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、2, 4, 6-トリス(パーフルオロヘプチル)-1, 3, 5-トリアジンなどが挙げられる。

また、前記触媒層における多官能性塩基性化合物は、高分子電解質に対して0.1~10wt%であるのが好ましい。これは、スルホン酸などの酸基の全数の数%程度の置換率ならば、プロトン伝導度への影響は小さいからである。

つぎに、触媒層に塩基性表面官能基を有する炭素粉末を含む場合、本発明に係わる高分子電解質型燃料電池用の電解質膜-電極接合体は、高分子電解質膜と前記高分子電解質膜の両側に配した一対の電極とからなり、少なくとも一方の前記電極が、貴金属触媒と塩基性表面官能基を有する炭素粉末とからなる触媒体、および高分子電解質からなる触媒層と、ガス拡散層とにより構成する。

図13のように、触媒層中の前記炭素粉末223の塩基性表面官能基221が、イオノマー224の一部のスルホン酸基と結合してイオノマーの流出を抑制するという効果を奏する。炭素粉末223上の塩基性表面官能基221は、イオノマーとの混合前に、例えば炭素粉末表面にあるカルボキシル基などと置換させておく。塩基性表面官能基としては、比較的マイルドな条件で酸と塩基の化学反応が起こるという観点から、アミン類であるのが好ましい。

また、前記炭素粉末上の塩基性表面官能基の数は、1個でもよい。塩

基性物質が単分子の場合は、官能基を2個以上有しないと架橋効果がないので、前記塩基性物質はイオノマーと共に流出してしまう。一方、塩基性物質の基質が炭素粉末の場合、炭素粉末は触媒層中で固定されているため、塩基性官能基が1個でもイオノマーと共に流出することはない。また、上述の作用から鑑みると、全炭素粉末の表面に塩基性官能基が存在する必要もない。また、全イオノマーと表面官能基が結合する必要もない。投錨効果により、一部のイオノマーと結合していれば、流出は充分抑制できるからである。

さらに、高分子電解質膜に多官能性塩基性化合物を含む場合、本発明に係る高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体は、高分子電解質膜とこの膜の両面に配した電極とからなる接合体であって、前記高分子電解質膜に多官能性塩基性化合物を含む。

ここでも、上述したように、多官能性塩基性化合物が多官能性アミンであるのが好ましく、また、多官能性塩基性化合物の高分子電解質に対する重量は、1～10wt%であるのが好ましい。スルホン酸などの酸基の置換率が低ければ、プロトン伝導度への影響も小さいからである。

以下に実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

#### 実施例 1

先に図1～3により説明した工程により電解質膜－電極接合体を作製し、これを用いてPEFCを作製した。

まず、図1(a)～(e)の工程により、支持体3上に電解質膜2を転写法で形成し、その上に触媒層6を転写法で形成した。

電解質溶液は、電解質の9重量%アルコール溶液（旭硝子（株）製：商品名フレミオンFSS-1溶液）にゲル化防止のためエチルアルコー

ルを添加し、8重量%溶液に希釈して調製した。転写用支持体1には、膜厚 $50\mu\text{m}$ のポリプロピレンフィルム（東レ（株）製：商品名トレファン）を用いた。電解質溶液の塗布膜は赤外線ヒータで加熱乾燥し、膜厚 $6\mu\text{m}$ の電解質膜2を製膜した。電解質膜用の支持体3には、紫外線剥離テープ（Lintec社製：D-624）を用いた。

触媒用の支持体5には膜厚 $50\mu\text{m}$ のポリプロピレンフィルム（東レ（株）製：商品名トレファン）を用い、その上に触媒層6を次のようにして形成した。まず、比表面積が $800\text{m}^2/\text{g}$ の導電性炭素粒子（ケッチェンブラックインターナショナル社製：商品名ケッチェンブラックEC）に、平均粒径が約30オングストロームの白金粒子を重量比1:1の割合で担持させたもの40gをガラス容器に入れた。このガラス容器に、超音波スターラーで攪拌しながら水120gを加え、さらに、フレミオンFSS-1溶液210gを攪拌しながら加えて触媒ペーストを調製した。このペーストを超音波スターラーで1時間攪拌した後、触媒用支持体5上にバーコータを用いて展開し、室温で乾燥して触媒層6を形成した。触媒層6と電解質膜2との圧着工程では、 $4\text{kgf}/\text{cm}^2$ で加圧しながら $100^\circ\text{C}$ に昇温後、 $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ でホットプレスした。

つぎに、図2（a）～（d）の工程により電解質膜－電極の半接合体を構成した。紫外線照射工程では、 $365\text{nm}$ 、 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。ガス拡散層10としては、フッ素樹脂を50重量%含有する水性ディスパージョン（ダイキン（株）製：D1）を水で1/2に希釈した液中に浸漬して撥水処理を施した寸法 $100\text{mm}\times 200\text{mm}$ のカーボンペーパーを用い、水素イオン伝導性フィルム11には、フッ素ポリマー布で補強された水素イオン伝導性フィルムを用いた。

ついで、図3（a）～（c）の工程により、電解質膜－電極接合体を構成した。図2および図3における各ホットプレス工程では、 $5\text{kgf}$

／ $\text{cm}^2$ に加圧しながら $130^\circ\text{C}$ に昇温後、 $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ で10分間ホットプレスした。

図3のホットプレス後、圧着された電解質膜－電極接合体の電解質膜間から空気を脱気するため、電解質膜－電極接合体を減圧容器に入れ、大気圧からゆっくりと減圧し、10分間で0.1気圧にした。その後、さらに0.01気圧まで10分間かけて減圧し、その後0.001気圧に減圧して30分間放置した。この電解質膜－電極接合体を減圧容器から取り出して観察した結果、電解質膜間に巻き込まれていた空気が減圧容器中で抜けて、気泡が消失していることが確認された。

つぎに、この電解質膜－電極接合体を用いてPEFCを作製し、作動特性を評価した。まず、電解質膜－電極接合体のガスケット9に冷却媒体、燃料ガスおよび酸化剤ガスのそれぞれの流通用マニホールド穴を形成した。この電解質膜－電極接合体の一方の面に酸化剤ガス流路が形成されたセパレータ、他方の面に燃料ガス流路が形成されたセパレータを重ね合わせ、単電池を得た。この単電池を2個積層し、2個の単電池積層体を冷却媒体流路を形成したセパレータで挟み込み、このパターンを繰り返して、100個の単電池を含む燃料電池スタックを作製した。上記各セパレータの厚みを1.3mmとし、酸化ガス流路、燃料ガス流路あるいは冷却媒体流路の深さを0.5mmとした。上記燃料電池スタックの両端部に集電板、絶縁板および端板を配し、これらを締結ロッドにより固定して、PEFCを作製した。このときの締結圧は $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ とした。

このようにして作製したPEFCについて、燃料利用率85%、酸素利用率60%、電流密度 $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ の条件で連続発電試験を行い、単電池当たり0.7Vの放電電圧が得られた。このことから、 $0.49\text{W}/\text{cm}^2$ という高出力が得られた。この試験では、燃料極（アノード）

側にメタンを水蒸気改質して得られたガスを一酸化炭素濃度 50 ppm 以下に低減させ、露点が 70℃ になるように加湿・加温した燃料ガスを供給し、空気極（カソード）側に露点が 45℃ になるように加湿・加温した空気を酸化剤ガスとして供給した。冷却媒体に冷却水を用いることで P E F C の温度を 75℃ に保持した。

## 実施例 2

実施例 1 と同様の電解質溶液を実施例 1 と同様の電解質膜用の支持体上にコータを用いて塗布し、赤外線ヒータで加熱乾燥し、膜厚 6  $\mu$ m の電解質膜 2 を支持体上に直接に形成した。上記以外は実施例 1 と全く同様にして電解質膜－電極接合体および P E F C を作製し、評価した。

電解質膜－電極接合体の減圧試験の結果、電解質膜間に巻き込んでいた空気が減圧容器中で抜けて、気泡が消失していることが確認された。また、この電解質膜－電極接合体を用いた P E F C の連続発電試験では、実施例 1 と同様に単電池当たり約 0.7 V という高い放電電圧が得られた。

## 比較例 1

実施例 1 の水素イオン伝導性フィルムの代わりに、補強フィルムの材料として厚さ 50  $\mu$ m のフッ素ポリマーフィルム（ニチアス（株）製：ナフロンテープ）を用いた以外は、実施例 1 と全く同様の方法で、電解質膜－電極接合体と P E F C を作製し、評価した。減圧試験の結果、減圧容器から取り出した接合体の補強フィルムの接合部分が剥がれやすくなっていることが確認された。この電解質膜－電極接合体を用いた P E F C の連続発電試験では、実施例 1 と同様に単電池当たり約 0.7 V の放電電圧を得たが、電極の有効反応面積が約 2% 減少し、その分だけ出

力が低下した。

### 実施例 3

図 7 に、本実施例における燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造工程を模式的に示した。

まず、触媒層 103 を得るため、白金触媒を 10～30 Wt % 担持させた炭素粉末を N－酢酸ブチルに上記白金と N－酢酸ブチルの重量比が 1 : 120 となるように混合し、白金触媒の分散液を得た。上記分散液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、高分子電解質のエチルアルコール溶液を上記白金量と高分子電解質量が 1 : 2 となるまで滴下し、続いて超音波分散器を用いてペースト状にした。高分子電解質のエチルアルコール溶液としては旭硝子（株）製の Flemion FSS-1 溶液を用いた。

この触媒ペーストを、支持体 104 としてあらかじめ 20～60 Wt % のテトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体を溶着してなる（株）東レ製の 100 mm × 200 mm のカーボンペーパーの片面に塗着した後、50～60℃で乾燥してガス拡散電極を得た。このように形成した触媒層 103 の厚みは 30～40 μm であった。

つぎに、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学（株）製の 60 SH4000）の濃度 3 %、粘度 4000 CPS の水溶液をロールコート法で塗布した後に乾燥し、コーティング層 102 を形成した。

つぎに、コーティング層を形成させたガス拡散電極の触媒層側に粘度調整した高分子電解質溶液である Flemion FSS-1 の溶液をロールコート法により塗布した後、溶媒であるエチルアルコールを乾燥器で除去させて図 7（c）のようなガス拡散電極を得た。

つぎに、乾燥機により 200℃の条件で 30 分間焼成した。この焼成



工程により、触媒層上 103 に形成させたコーティング層 102 を消失させることができ、図 7 (d) に示すような、高分子電解質膜 101 が触媒層 103 上に接触したガス拡散電極が得られた。このときの高分子電解質膜 101 の厚みは 5 ~ 20  $\mu\text{m}$  であり、触媒層への浸み込みのない、均一な膜厚の高分子電解質膜層が得られた。

上記のように作製した 12  $\mu\text{m}$  の厚みの高分子電解質層付きガス拡散電極と、触媒層のみ形成されたガス拡散電極を触媒層が内側に対向するように挟持し、ホットプレス機を用いて 5 kgf /  $\text{cm}^2$  に加圧しながら 150℃ まで昇温し、150℃ に昇温後、50 kgf /  $\text{cm}^2$  で 10 分間ホットプレスした。

この接合体を用いてセル温度 75℃ で、負極バブラー温度 70℃、正極バブラー温度 65℃、水素利用率 70%、空気利用率 40% のときの 0.7 A /  $\text{cm}^2$  時の電圧を測定したところ、0.70 V を得た。すなわち、出力電力は 0.49 W /  $\text{cm}^2$  であり高い出力電力を得ることができた。

なお、本実施例では、支持体 104 としてカーボンペーパーを使用した例を記したが、支持体 104 は必ずしもカーボンペーパーである必要はなく、ポロプロピレン (PP) またはポリエチレンテレフタレート (PET) などの高分子シートでもよい。支持体 104 がこのようなシートの場合は、剥離後、カーボンペーパーを接合すればよい。

## 比較例 2

図 10 に、本比較例における燃料電池用電解質膜-電極接合体の製造工程を模式的に示した。

触媒層 143 および 145 を形成するまでは実施例 3 と同様の方法で、ガス拡散電極 146 および 147 を得た。

つづいて、ガス拡散電極 146 および 147 を、触媒層 143 および 145 を内側に対向させながら、旭ガラス（株）製の高分子電解質膜である F l e m i o n S H 5 0（厚さ：50  $\mu$ m）141 を挟持し、ホットプレス機を用いて 5 k g f / c m<sup>2</sup> に加圧しながら 150℃ まで昇温し、150℃ に昇温後、50 k g f / c m<sup>2</sup> でホットプレスした。

この接合体を用いて実施例 3 と同様に 75℃ で 0.7 A / c m<sup>2</sup> 時の電圧を測定したところ、0.55 V であった。すなわち、得られた出力電力は 0.385 W / c m<sup>2</sup> であり、実施例 3 と比較し出力は低かった。これは、高分子電解質膜の内部抵抗によるもので、膜厚が大きい膜では、大きな電圧降下が起こるためである。

### 比較例 3

本比較例では、高分子電解質溶液をロールコータ法で触媒層 103 に直接塗布した。その他の条件は実施例 3 と同様にしてガス拡散電極を作製した。

このように作製したガス拡散電極においては、図 11 に示すように、高分子電解質溶液が塗布時に触媒層 103 の多孔質部へ浸み込んだ。そのため、高分子電解質層膜の表面は小さな凹凸が多数発生して、膜厚が均一ではなく、触媒層 103 のガス拡散性が機能しないので電極としては使用できなかった。

### 実施例 4

図 8 に、本実施例における燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造工程を模式的に示した。

まず、実施例 3 と同様な方法で触媒層 103 付きガス拡散電極を得た。つぎに、ヒドロキシプロピルメチルセルロースの濃度 1 % の水溶液（信

越化学（株）製の60SH4000）をキャスト法でガラス板上に滴下して展開させた後、乾燥してフィルム122を得た。

また、フィルム122上に高分子電解質であるFlemion FSS-1の溶液をロールコータ法により塗布した後、エチルアルコール成分を除去させて、図8（a）のような高分子電解質層付きフィルムを得た。このときの高分子電解質層の厚みは12  $\mu\text{m}$ であった。

つぎに、図8（b）に示すように、この高分子電解質層付きフィルムを先に作製した触媒層103付きガス拡散電極と貼り合わせ、乾燥機により200℃の条件で30分間焼成した。この焼成工程により、フィルム122を消失させることができ、図8（c）に示すような、高分子電解質膜101が触媒層103上に接触したガス拡散電極が得られた。

上記のようにして作製した高分子電解質層付きガス拡散電極と、触媒層103のみのガス拡散電極を実施例3と同様に触媒層が内側に対向するようにして挟持し、ホットプレス機を用いて5 kgf/cm<sup>2</sup>に加圧しながら150℃まで昇温し、150℃に昇温後、50 kgf/cm<sup>2</sup>でホットプレスした。

この接合体を用いて75℃で0.7 A/cm<sup>2</sup>時の電圧を測定したところ、0.69 Vを得た。すなわち、出力電力は0.48 W/cm<sup>2</sup>であり、実施例3と同様高い出力が得られた。

#### 実施例5

図9に、本実施例における燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造工程を模式的に示した。

まず、実施例3と同様な方法で触媒層103付きガス拡散電極を作製した。つぎに、この触媒層付きガス拡散電極を50℃のホットプレート上に配置し、前記ガス拡散電極の触媒層上に高分子電解質：フレミオン

FSS-1のエチルアルコール8wt%溶液をスプレーノズル105により噴霧塗布した。まず最初に、5ccの前記フレミオンFSS-1溶液をガス拡散電極の触媒層に80cm以上の距離から噴霧し、溶媒であるエチルアルコールを下降中に揮発させながら、触媒層のごく表面にゲル化層を堆積形成させた。つぎに、この上にさらにフレミオンFSS-1溶液を5cc均一に噴霧した。この操作を3回繰り返した後、このガス拡散電極を100℃のホットプレート上で10分放置し、高分子電解質のゲルを硬化させて高分子電解質の薄層131を形成させた。このうち、フレミオンFSS-1溶液をロールコートで前記薄層131上に塗布した。つぎに、高分子電解質膜が形成されたガス拡散電極を150℃で60分乾燥させ、図9(c)のような高分子電解質層付きガス拡散電極を得た。このときの高分子電解質層の厚みは12 $\mu$ mであった。

上記のようにして作製した高分子電解質層付きガス拡散電極と、触媒層103のみのガス拡散電極を実施例3と同様に触媒層が内側に対向するように挟持し、ホットプレス機を用いて5kgf/cm<sup>2</sup>に加圧しながら150℃まで昇温し、150℃に昇温後、50kgf/cm<sup>2</sup>でホットプレスした。

この接合体を用いて75℃で0.7A/cm<sup>2</sup>時の電圧を測定したところ、0.71Vを得た。すなわち、出力電力は0.50W/cm<sup>2</sup>であり、実施例3と同様高い出力が得られた。

本実施例では、ロールコート法を使用した但、スクリーン印刷法でも同様に、均一なコーティング層および高分子電解質層ができる。

#### 参考例1

まずn-酢酸ブチル( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ )50.0gに、白金触媒を25重量%担持させた炭素微粉末6.0gを入れ、超音

波をかけながらスターラーを使用して10分間攪拌、分散させた。つぎに、上記の分散液に高分子電解質（旭硝子（株）製のFlemion）の9重量％エタノール溶液40.0gを攪拌しながら徐々に加え、高分子電解質のコロイドを触媒を担持した炭素微粉末表面に吸着させた。全ての高分子電解質溶液を添加し終えて1時間後、攪拌を停止すると上澄み液は透明に変化した。ついで、この触媒混合液にヘキサメチレンジアミンを0.10g混合し、1時間超音波分散させ、触媒ペーストを得た。

つぎに、フッ素樹脂分散液（ダイキン工業（株）ND-1）に浸した後300℃で焼成した（株）東レ製のカーボンペーパー基板上に、前記触媒ペーストを約30μm塗着した。

さらに、50μmの膜厚を有する高分子電解質膜（旭硝子（株）製のFlemionSH50）の両面に上記電極を120～140℃の温度、50～70kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて10分間ホットプレスし、電解質膜－電極接合体を作製した。

この電解質膜－電極接合体をセパレータで挟み、単電池を組み、電池温度75℃、水素露点70℃、空気露点65℃、水素利用率70％、酸素利用率40％、電流密度0.7A/cm<sup>2</sup>の条件で250時間運転させたが、電圧の初期0.65Vからの低下は0.03Vであった。

## 参考例 2

n-酢酸ブチル（ $\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ）50.0gに、白金触媒を25重量％担持させた炭素微粉末6.0gを入れ、超音波をかけながらスターラーを使用して10分間攪拌、分散させた。つぎに、上記の分散液に高分子電解質（旭硝子（株）製のFlemion）の9重量％エタノール溶液40.0gを攪拌しながら徐々に加え、高分子電解質のコロイドを触媒を担持した炭素微粉末表面に吸着させた。全ての

高分子電解質溶液を添加し終えてさらに1時間攪拌し、触媒ペーストを得た。

つぎに、フッ素樹脂分散液（ダイキン工業（株）ND-1）に浸した後300℃で焼成した（株）東レ製のカーボンペーパー基板の上に、前記触媒ペーストを約30μm塗着した。

さらに、50μmの膜厚を有する高分子電解質膜（旭硝子（株）製のFlemion SH50）の両面に、上記電極を120～140℃の温度、50～70kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて10分間ホットプレスし、電解質膜-電極接合体を作製した。

この電池を参考例1と同様な条件で250時間運転させたところ、初期の電圧0.67Vから0.12Vの低下が見られた。

### 参考例3

まず、白金触媒を25重量%担持させた炭素微粉末7.0g、エタノール20ml、ヘキサメチレンジアミン1.0gを三口フラスコに入れ、10分間還流煮沸させた。つぎに、この分散液を濾過し、濾紙の上からエタノールと水で十分に洗浄したのち乾燥させ、表面のカルボキシル基の一部をヘキサメチレンジアミンとアミド結合させた白金触媒担持炭素微粉末を得た。

この白金触媒担持炭素微粉末6.0gにn-酢酸ブチル（CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>）50.0gを加え、超音波をかけながらスターラーを使用して10分間攪拌、分散させた。つぎに、上記の分散液に高分子電解質（旭硝子（株）製のFlemion）の9重量%エタノール溶液40.0gを攪拌しながら徐々に加え、高分子電解質のコロイドを触媒を担持した炭素微粉末表面に吸着させた。全ての高分子電解質溶液を添加し終えて1時間さらに攪拌を続け、触媒ペーストを得た。

つぎに、参考例 1 と同様にして、フッ素樹脂分散液（ダイキン工業（株）製の ND-1 ）に浸した後 300℃ で焼成した（株）東レ製のカーボンペーパー基板の上に、前記触媒ペーストを約 30  $\mu$ m 塗着した。

さらに、50  $\mu$ m の膜厚を有する高分子電解質膜（旭硝子（株）製の Flemion SH50 ）の両面に上記電極を 120～140℃ の温度、50～70 kg/cm<sup>2</sup> の圧力を加えて 10 分間ホットプレスし、電解質膜－電極接合体を作製した。

この電解質膜－電極接合体をセパレータで挟んで単電池を得、参考例 1 と同様な条件で 250 時間運転させたところ、電圧の初期 0.66 V からの低下は 0.04 V であった。

#### 参考例 4

高分子電解質（旭硝子（株）製の Flemion ）7 重量% エタノール溶液 40 ml に、ヘキサメチレンジアミンを 0.05 g 混合し超音波で攪拌した後直径 12 cm のシャーレに入れ、一昼夜室温で乾燥させた後、130℃ で 2 時間乾燥させて、50  $\mu$  の厚さの高分子電解質キャスト膜を得た。これを、比較例 1 と全く同様な方法で作製した触媒層付きカーボンペーパーに挟んで電解質膜－電極接合体を作製し、単電池を得た。

この電解質膜－電極接合体をセパレータで挟み、単電池を組み、参考例 1 と同様な条件で 250 時間運転させたところ、電圧の初期 0.63 V からの低下は 0.05 V であった。

なお、上記参考例 1～4 では、触媒ペーストをカーボンペーパー基板の上に塗着しガス拡散電極を作製したが、本発明は触媒層および／または高分子電解質膜の組成に特徴があるので、他の作製法、例えば、白金担持炭素微粉末と高分子電解質をエタノールに分散した触媒ペーストを

ポリプロピレンまたはテフロンなどのフィルムに一度塗ったあと高分子電解質膜に熱転写して電解質膜－電極接合体を作製する方法や、直接高分子電解質膜に触媒ペーストを塗着する方法でも同様の効果があることは言うまでもない。

本発明によれば、内部抵抗が低く、高出力、高効率で、信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を提供することができる。また、本発明によれば、プロトン伝導度の高い性能の優れたパーフロオロスルホン酸イオノマーを使用でき、かつ膜厚の薄い電解質膜を触媒層上に形成できるため、内部抵抗の低い、低加湿または無加湿作動に適した、高出力の電解質膜－電極接合体、およびPEFCを得ることができる。さらに本発明によれば、高いプロトン伝導度を有する高分子電解質を使用し、耐久性に優れ、かつ高い性能を発揮する電解質膜－電極接合体ならびにそれを用いて構成した高分子電解質型燃料電池を得ることができる。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の高分子電解質燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法により得られた電解質膜－電極接合体を、常法にしたがってセパレータ、集電板、エンドプレート、締結ロッドおよびマニホルドなどと組み合わせることによって、電池特性に優れた高分子電解質型燃料電池を得ることができる。



## 請 求 の 範 囲

1. ガス拡散層および触媒層を有するガス拡散電極と、前記ガス拡散電極に接合した水素イオン伝導性高分子電解質膜とを含む高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法であって、

支持体上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成する工程、前記支持体と前記水素イオン伝導性高分子電解質膜との間の接着力を低減させる処理工程、前記支持体を剥離・除去する工程、および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜上に触媒層およびガス拡散層を接合する工程を含むことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

2. 少なくとも1回の膜転写工程を含み、電解質膜－電極接合体が得られるまで前記水素イオン伝導性高分子電解質膜が支持体に支持されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極の製造方法。

3. (1) 第1の支持体および第2の支持体上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成する工程、(2) 前記支持体上に形成した前記水素イオン伝導性高分子電解質膜上に触媒層を形成する工程、(3) 前記支持体上の前記水素イオン伝導性高分子電解質膜および前記触媒層にガスケットおよびガス拡散層を圧着して接合する工程、(4) 前記支持体を剥離・除去して第1の半接合体および第2の半接合体を得る工程、および(5) 前記第1の半接合体および第2の半接合体を、それぞれの前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を対向させて圧着し、電解質膜－電極接合体を得る工程を有し、

さらに、前記工程(1)～(4)の間において、前記支持体と前記水素イオン伝導性高分子電解質膜との間の接着力を低減させる処理工程を

含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

4. (I) 第1の支持体および第2の支持体上に触媒層を形成する工程、(II) 前記支持体上に形成した前記触媒層およびその周辺部を覆うように、前記触媒層上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成する工程、(III) 前記第1の支持体および第2の支持体を、それぞれの前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を対向させて圧着し、プレ接合体を得る工程、(IV) 前記プレ接合体から前記第1の支持体を剥離・除去する工程、(V) 前記工程(IV)により露出した前記触媒層および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の上に、ガス拡散層およびガasketを圧着する工程、(VI) 前記プレ接合体から前記第2の支持体を剥離・除去する工程、および(VII) 前記工程(VI)により露出した前記触媒層および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の上に、ガス拡散層およびガasketを圧着し、電解質膜－電極接合体を得る工程を有し、

前記工程(II)～(IV)の間および／または前記工程(IV)～(VII)の間において、前記支持体と前記水素イオン伝導性高分子電解質膜との間の接着力を低減させる処理工程を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

5. 前記支持体上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成する工程が、転写用支持体上に形成された水素イオン伝導性高分子電解質膜を前記支持体に転写する工程であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

6. 前記支持体の少なくとも表面が加熱により水素イオン伝導性高分子電解質膜に対する接着性の低下する材料、または加熱により揮発もしくは昇華する材料で構成され、前記処理工程が前記支持体を加熱する工程であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料

電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

7. 前記支持体の少なくとも表面が冷却により水素イオン伝導性高分子電解質膜に対する接着性の低下する材料で構成され、前記処理工程が前記支持体を冷却する工程であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

8. 前記支持体の少なくとも表面が活性光線の照射により水素イオン伝導性高分子電解質膜に対する接着性の低下する材料、または活性光線の照射により揮発もしくは昇華する材料で構成され、前記処理工程が前記支持体に活性光線を照射する工程であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

9. 前記支持体が表面に溶媒に溶解し得る粘着層を有し、前記処理工程が前記支持体を溶媒に接触させる工程であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

10. 前記処理工程が、前記支持体の、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜が形成された面と反対側の面を、減圧または加圧する工程であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

11. 前記ガスケットと前記ガス拡散電極と隙間部分において、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜と前記触媒層との間、前記触媒層と前記ガス拡散層との間、または前記水素イオン伝導性高分子電解質膜同士の間、棒状の水素イオン伝導性フィルムまたはガス拡散性フィルムからなる補強フィルムを設ける工程を有する請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

12. 水素イオン伝導性高分子電解質膜と、触媒層およびガス拡散層

を含み前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の両面に接合されたガス拡散電極とを有する高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法であって、

コーティング層を介して水素イオン伝導性高分子電解質膜および触媒層を接合する工程、前記コーティング層を除去する工程、ならびに前記触媒層上にガス拡散層を形成して電解質膜－電極接合体を得る工程を含むことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

13. (a1) 触媒層上にコーティング層を形成する工程、(b1) 前記コーティング層の上に水素イオン伝導性高分子電解質溶液を塗布する工程、(c1) 前記コーティング層を除去する工程、および(d1) 前記触媒層上にガス拡散層を形成して電解質膜－触媒層接合体を得る工程を含むことを特徴とする請求の範囲第12項記載の高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

14. (a2) 高分子フィルム上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成する工程、(b2) 前記高分子フィルムの上に、触媒層を配置する工程、(c2) 前記高分子フィルムを除去する工程、および(d2) 前記触媒層上にガス拡散層を形成して電解質膜－触媒層接合体を得る工程を含むことを特徴とする請求の範囲第12項記載の高分子電解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

15. (a3) 触媒層上に水素イオン伝導性高分子電解質を含むコーティング層を形成する工程、(b3) 前記コーティング層の、前記触媒層と接する面と反対の面に、水素イオン伝導性高分子電解質溶液を塗布する工程、(c3) 前記コーティング層を除去する工程、および

(d3) 前記触媒層上にガス拡散層を形成して電解質膜－触媒層接合体を得る工程を含むことを特徴とする請求の範囲第12項記載の高分子電

解質型燃料電池用電解質膜－電極接合体の製造方法。

FIG.1

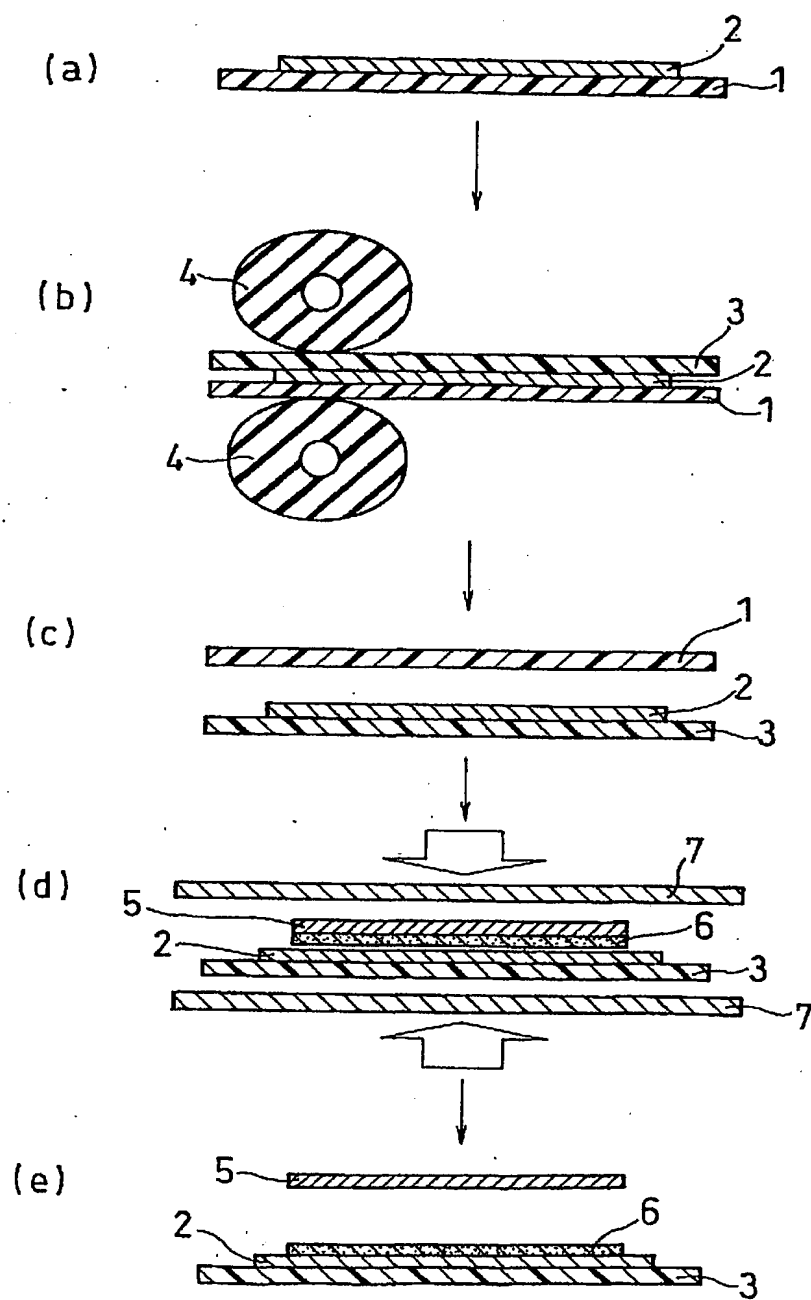


FIG. 2

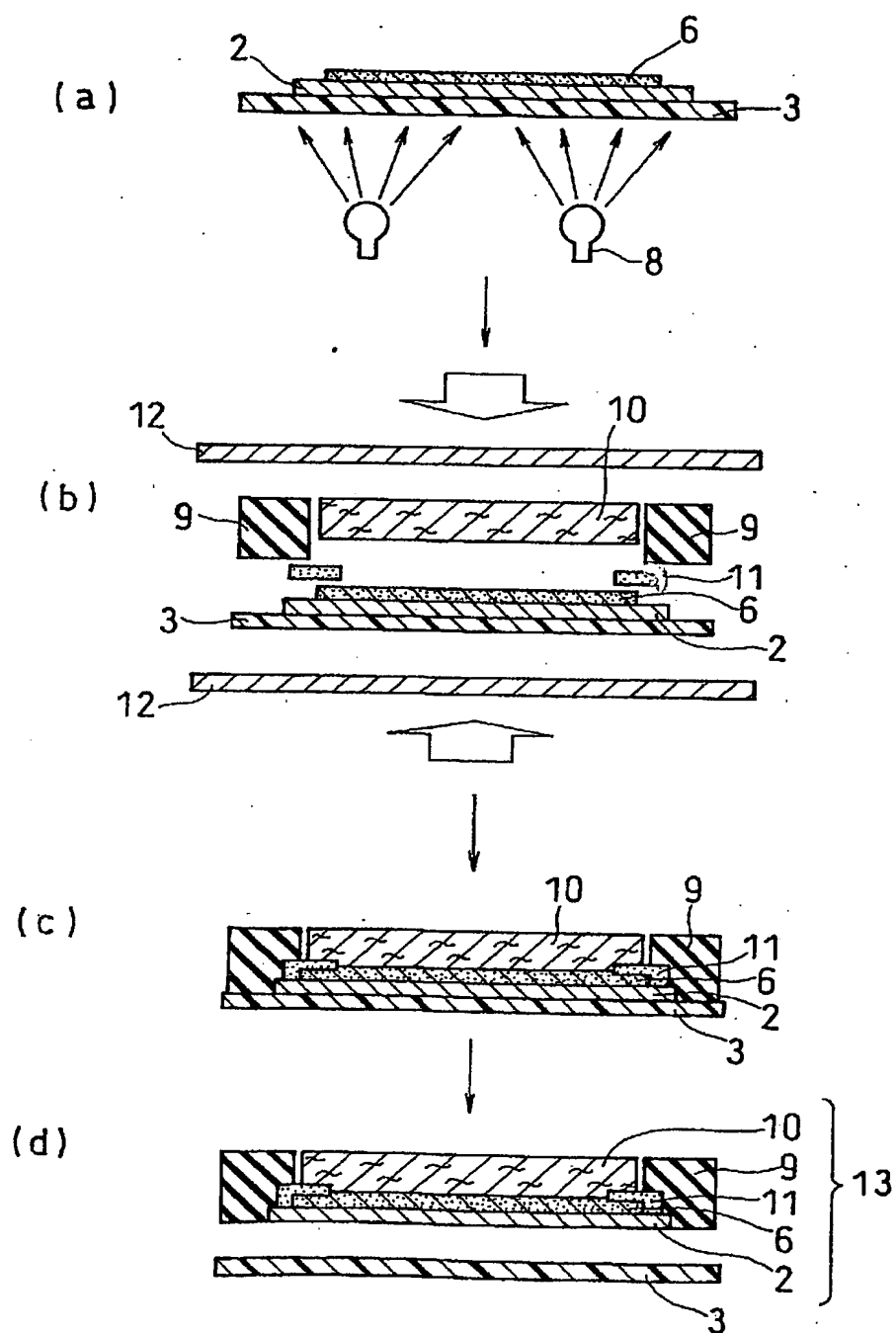


FIG. 3

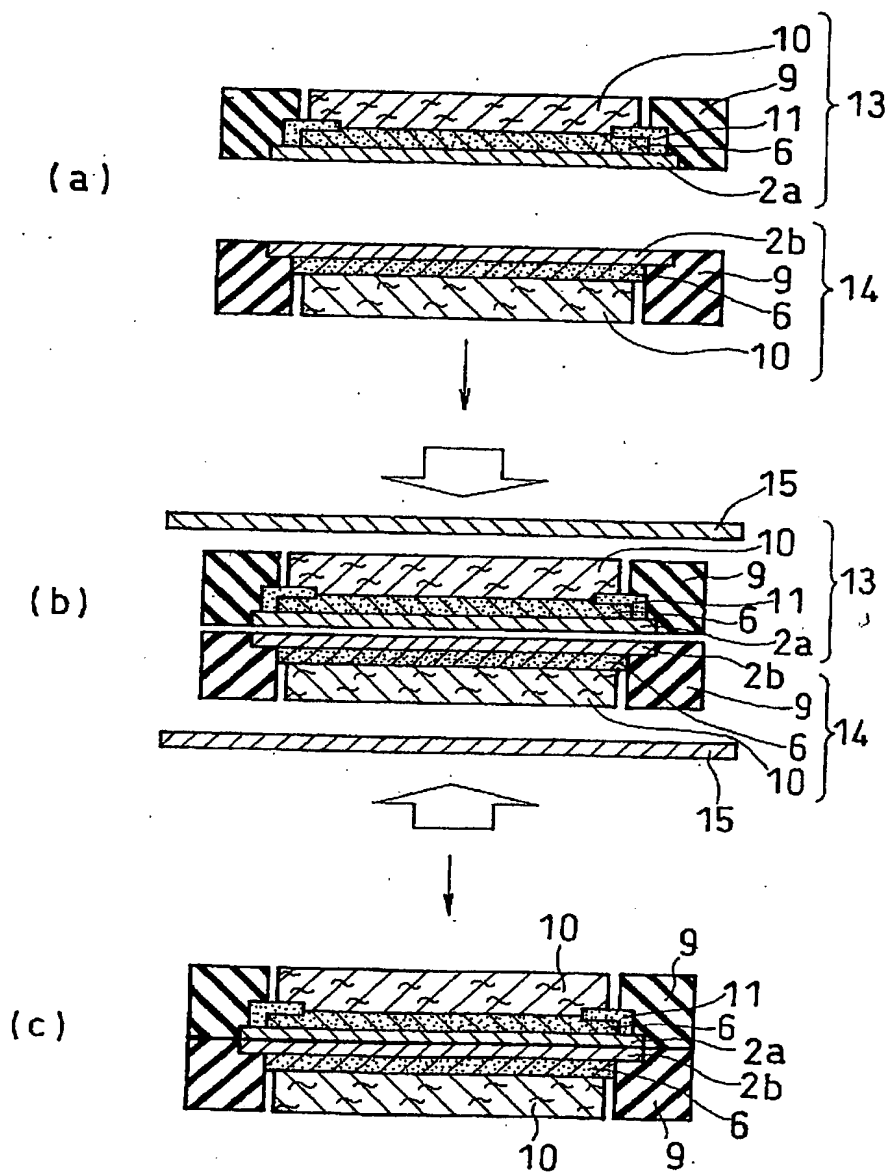




FIG. 4

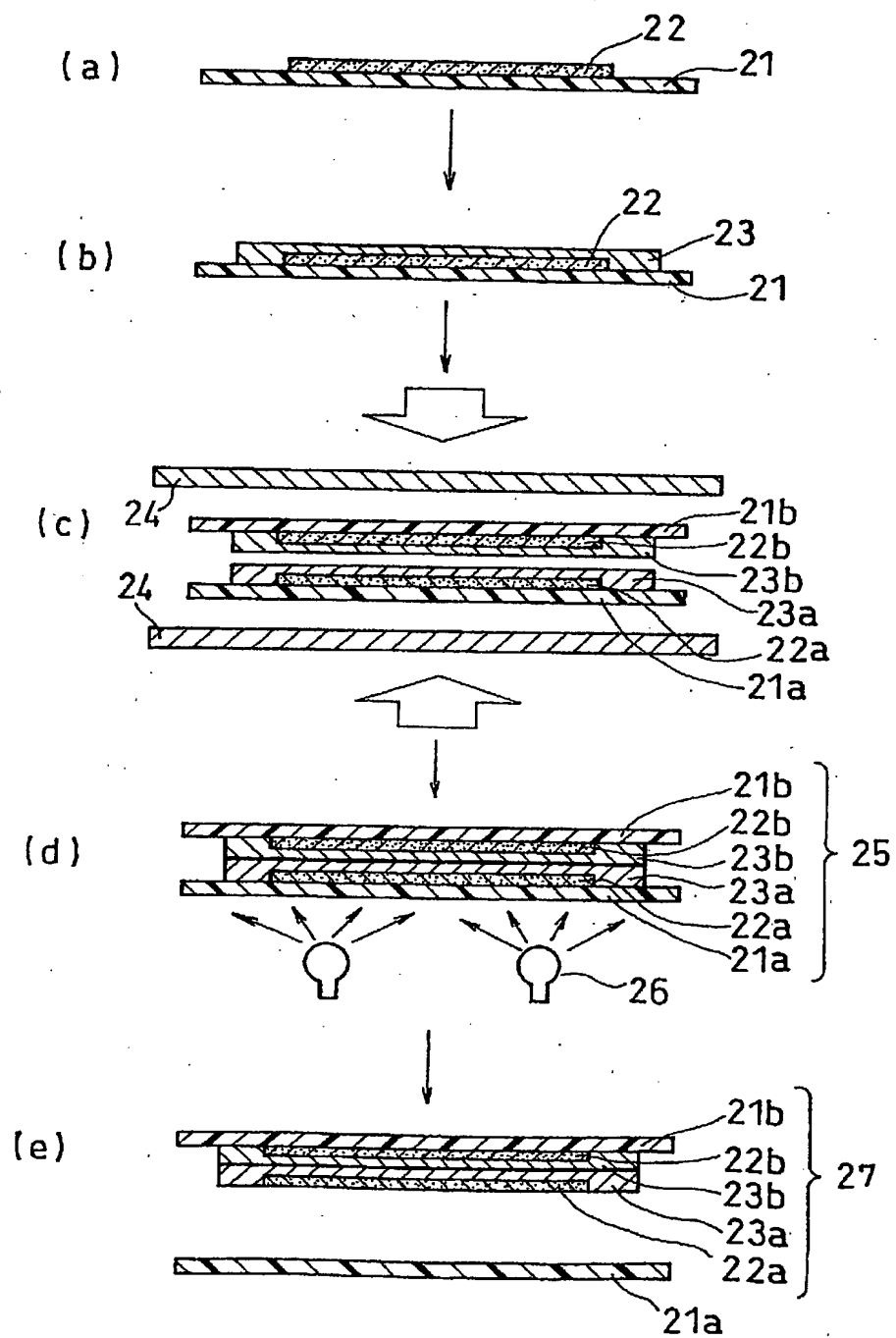


FIG. 5

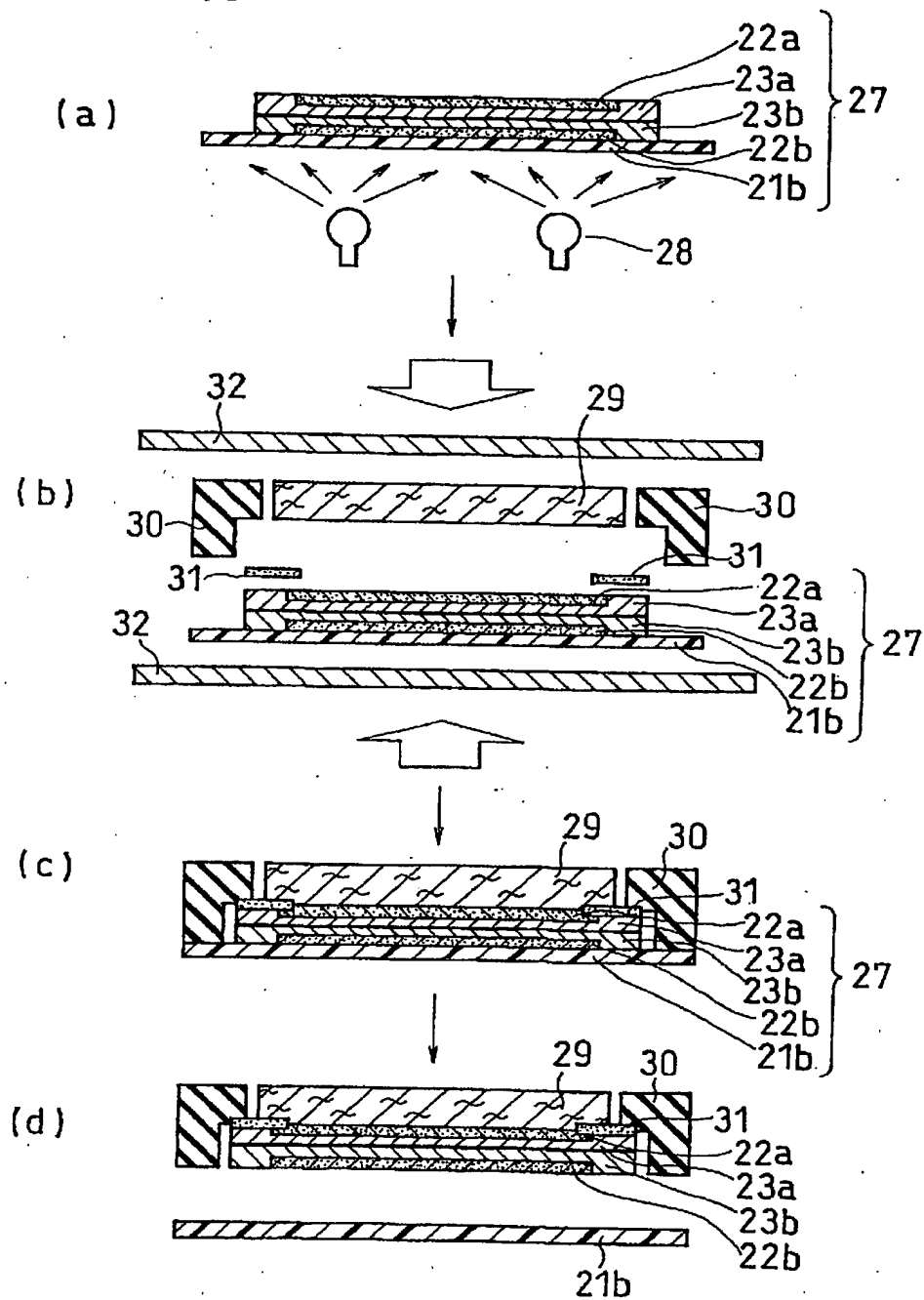


FIG. 6

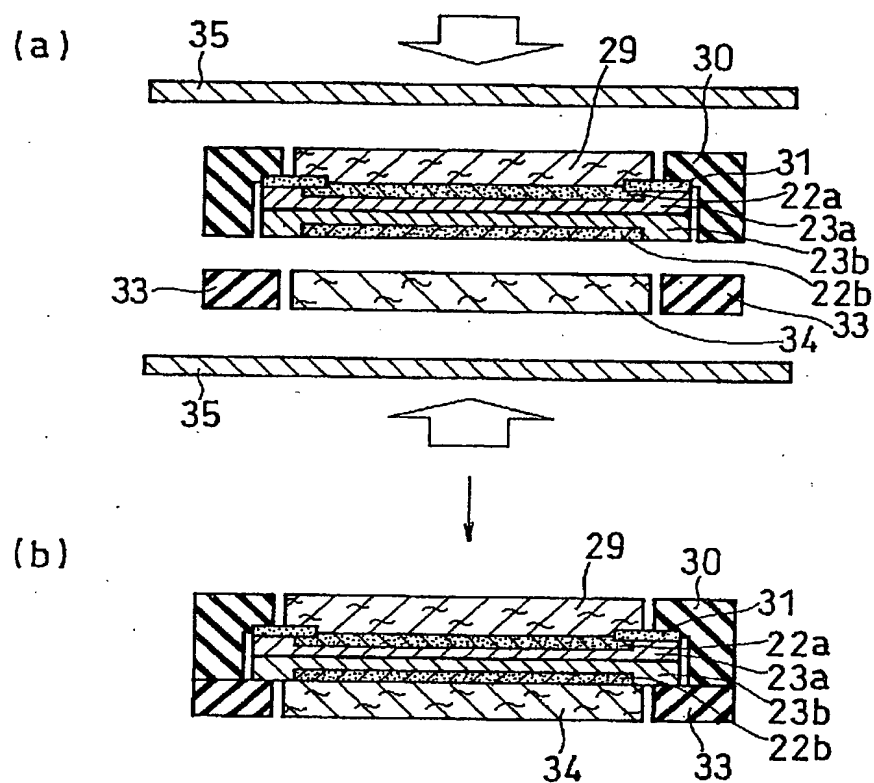


FIG. 7

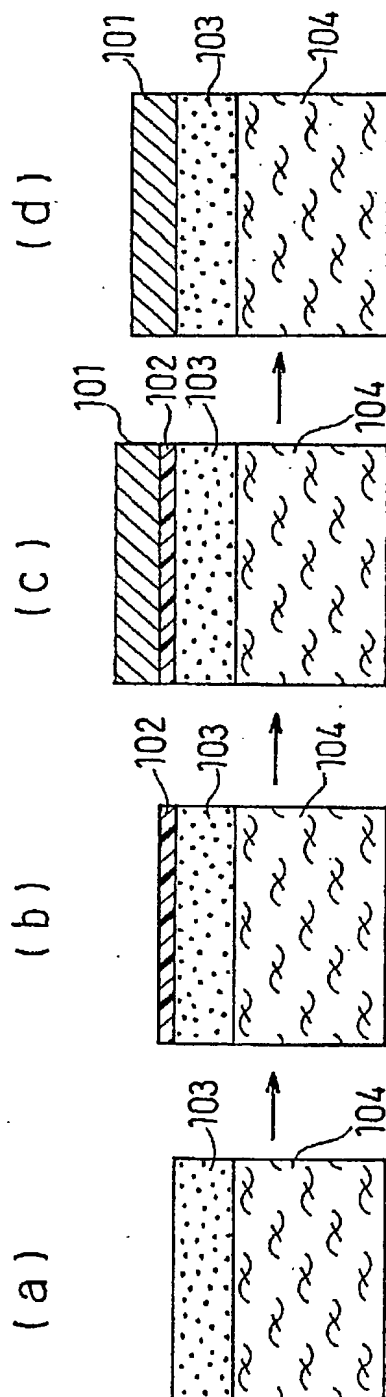


FIG. 8

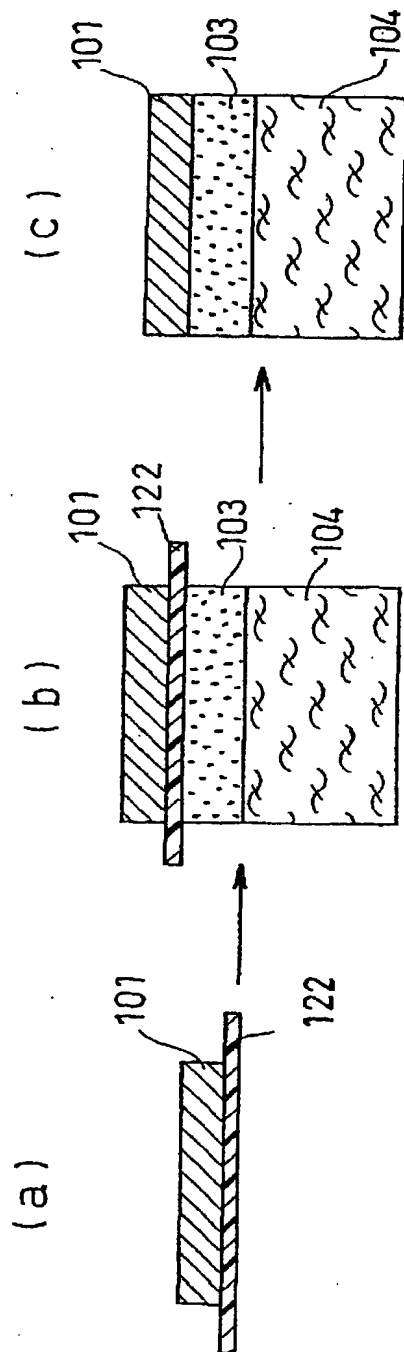


FIG. 9

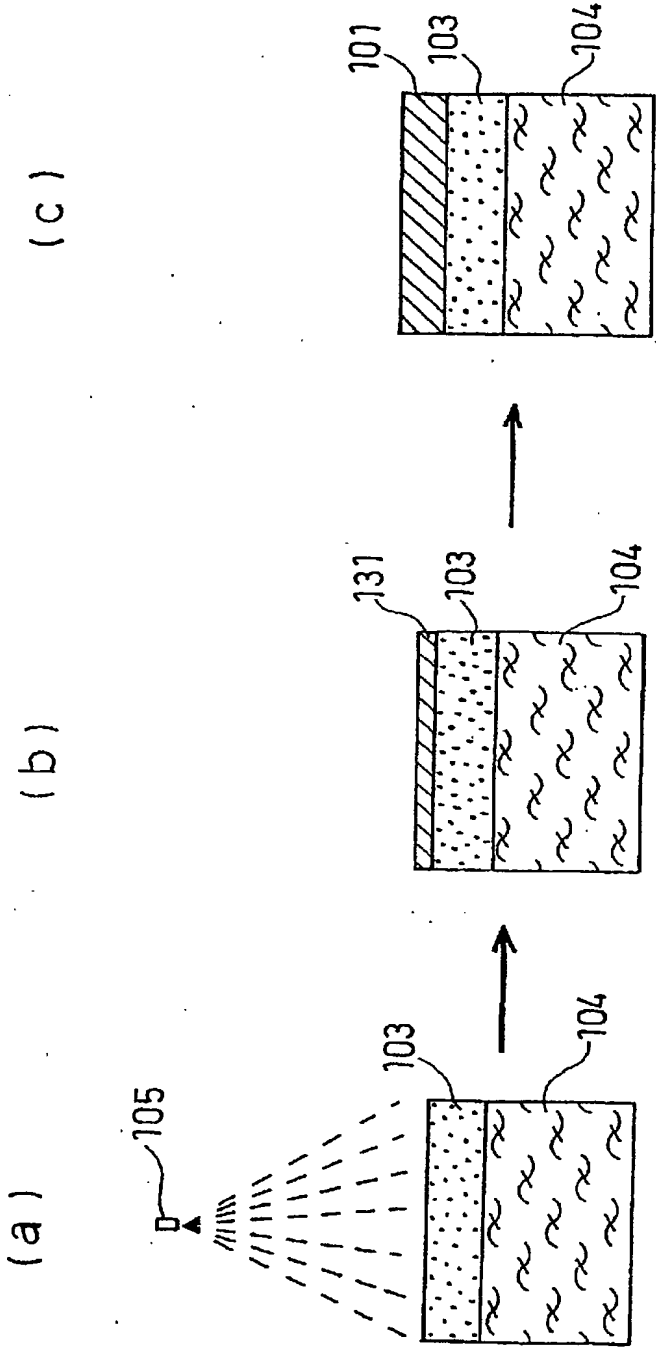
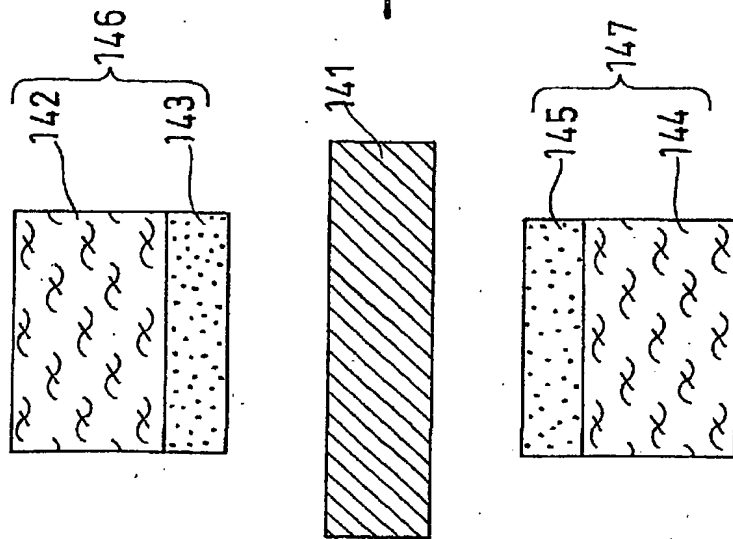


FIG. 10

(a)



(b)

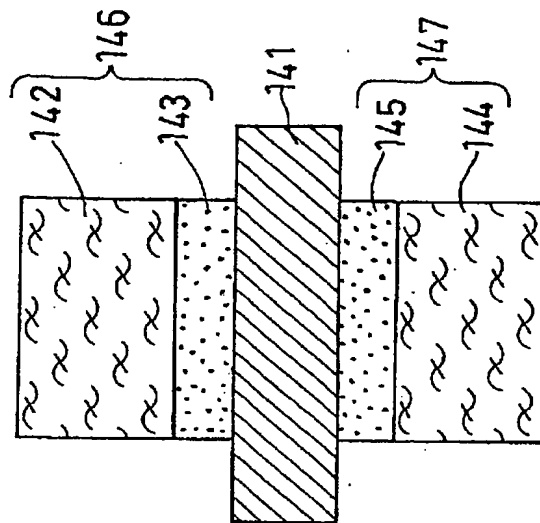
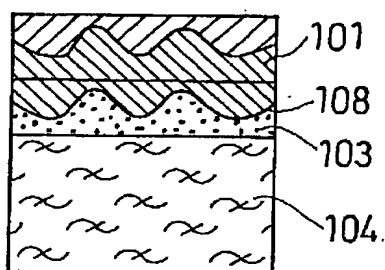


FIG. 11





12/13

FIG. 12

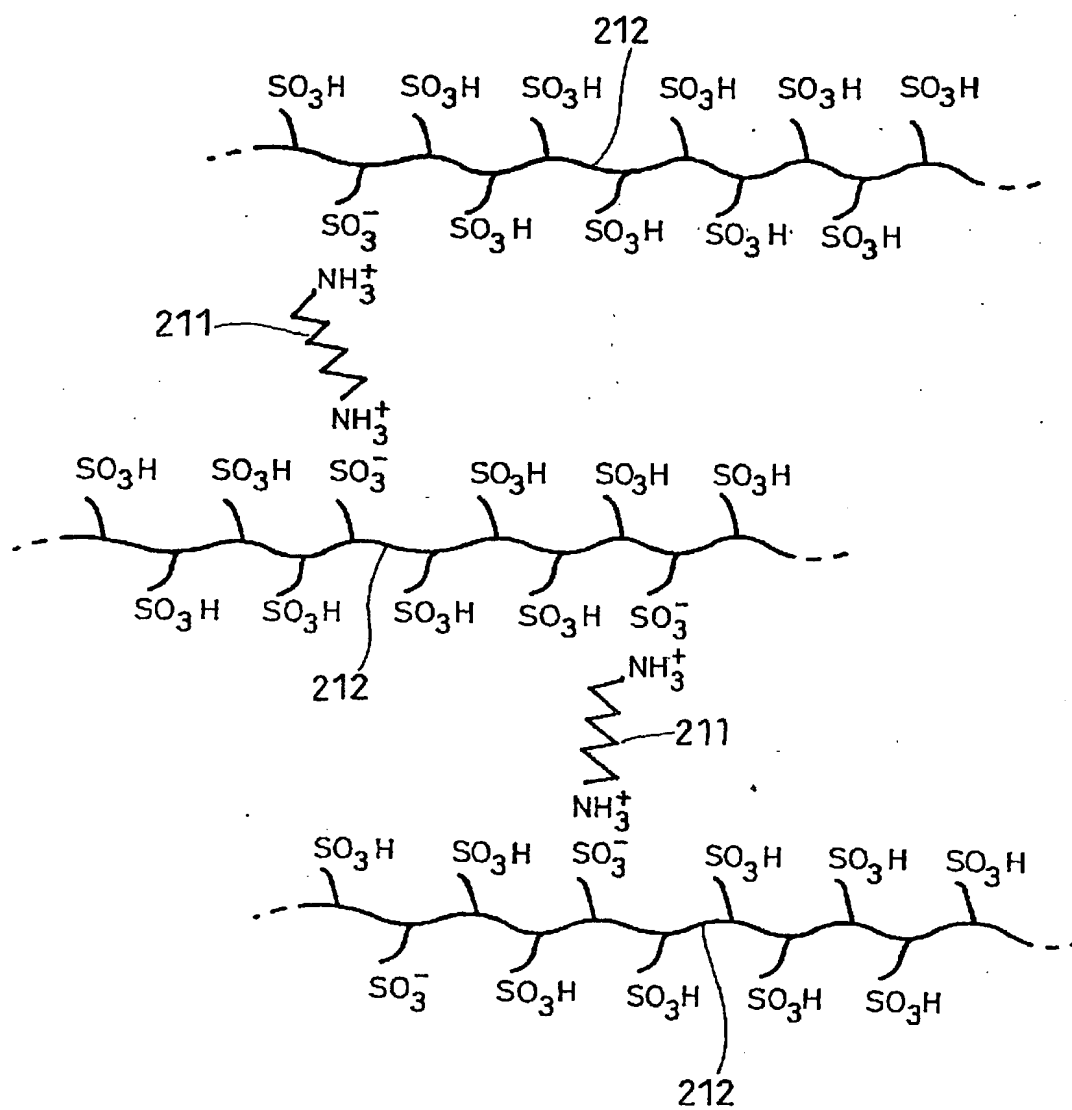
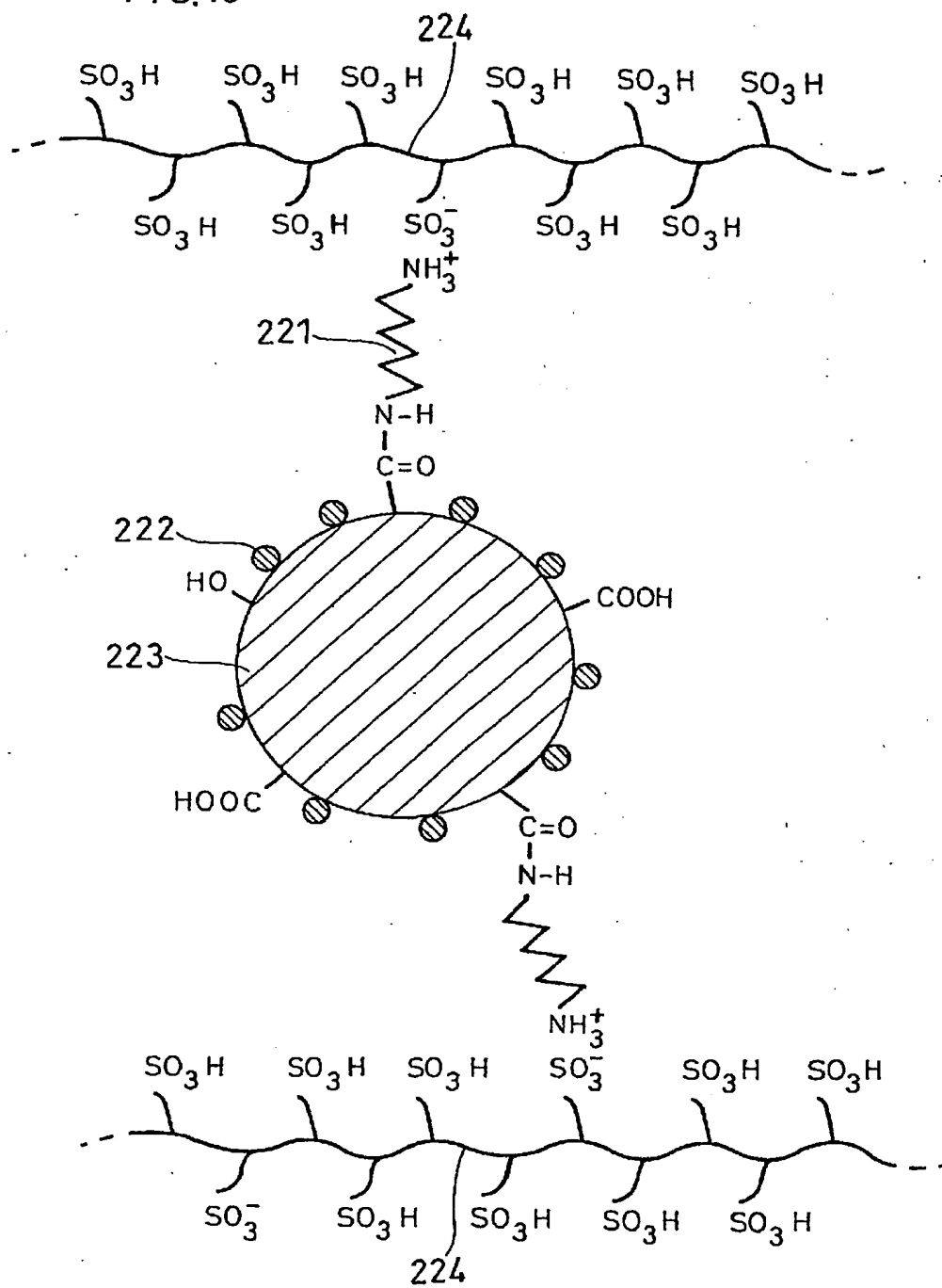


FIG. 13



## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> H01M8/02, 8/10			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> H01M8/02, 8/10			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y A	US 5972054 A (Showa Denko K.K.) 1999.08.26, 特許請求の範囲, 第4欄18行-第11欄 63行& JP 9-312162 A	1-2, 5-11 3-4	
Y A	JP 7-176317 A (三洋電機株式会社) 1995.07.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5 1-4, 6-11	
Y	JP 2000-154354 A (日東電工株式会社) 2000.06.06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2, 5-6, 11	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 11.04.02		国際調査報告の発送日 23.04.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 原 賢一 (印) 4 X 9062 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-48946 A (ソニー株式会社 外1名) 1996.02.20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2, 5, 7, 11
Y	JP 2000-133809 A (セイコーエプソン株式会社) 2000.05.12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2, 5, 8, 11
Y	JP 2-252600 A (株式会社サンヨー 外1名) 1990.10.11, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄2-18行 (ファミリーなし)	1-2, 5, 9, 11
Y	JP 48-88938 A (小西六写真工業株式会社) 1973.11.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2, 5, 10-11
Y	JP 4-264367 A (富士電機株式会社) 1992.09.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11
Y	JP 10-154521 A (松下電器産業株式会社) 1998.06.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11
Y A	JP 11-339824 A (旭硝子株式会社) 1999.12.10, 特許請求の範囲, 第2頁右欄41行-第5 頁右欄1行 (ファミリーなし)	12-13, 15 14
Y	JP 11-16586 A (日本電池株式会社) 1999.01.22, 特許請求の範囲, 第4頁右欄27行-第5 頁右欄41行 (ファミリーなし)	12-13, 15
Y	JP 6-251779 A (旭化成工業株式会社) 1994.09.09, 特許請求の範囲, 第3頁左欄8行-第5頁 右欄21行 (ファミリーなし)	13, 15

請求の範囲 1-11 に係る発明は、高分子電解質型燃料電池用電解質膜-電極接合体の製造方法において、支持体上に水素イオン伝導性高分子電解質膜を形成する工程、前記支持体と前記水素イオン伝導性高分子電解質膜との間の接着力を低減させる処理工程、前記支持体を剥離・除去する工程を含むことを特別な技術的特徴とすることによって単一の一般的発明概念を形成するように関連していると認められるところ、請求の範囲 12-15 に係る発明は、高分子電解質型燃料電池用電解質膜-電極接合体の製造方法において、コーティング層を介して水素イオン伝導性高分子電解質膜および触媒層を接合する工程、前記コーティング層を除去する工程を含むことを特別な技術的特徴とすることによって単一の一般的発明概念を形成していると認められる。そして、これらの特別な技術的特徴は、互いに異なる技術的特徴であることは明らかである。

そうすると、請求の範囲 1-11 に係る発明と請求の範囲 12-15 に係る発明とは、単一の一般的発明概念を形成するように関連しているとは認められず、請求の範囲 1-15 が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No.

PCT/JP02/00257

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/00257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> H01M8/02, 8/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> H01M8/02, 8/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 5972054 A (Showa Denko K.K.), 26 August, 1999 (26.08.99), Claims; column 4, line 18 to column 11, line 63 & JP 9-312162 A	1-2, 5-11 3-4
Y A	JP 7-176317 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 July, 1995 (14.07.95), Claims (Family: none)	5 1-4, 6-11
Y	JP 2000-154354 A (Nitto Denko Corp.), 06 June, 2000 (06.06.00), Claims (Family: none)	1-2, 5-6, 11
Y	JP 8-48946 A (Sony Corp. and another), 20 February, 1996 (20.02.96), Claims (Family: none)	1-2, 5, 7, 11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 April, 2002 (11.04.02)		Date of mailing of the international search report 23 April, 2002 (23.04.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/00257

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-133809 A (Seiko Epson Corp.), 12 May, 2000 (12.05.00), Claims (Family: none)	1-2, 5, 8, 11
Y	JP 2-252600 A (K.K. Sango and another), 11 October, 1990 (11.10.90), Claims; page 1, lower right column, lines 2 to 18 (Family: none)	1-2, 5, 9, 11
Y	JP 48-88938 A (Konica Corp.), 21 November, 1973 (21.11.73), Claims (Family: none)	1-2, 5, 10-11
Y	JP 4-264367 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 21 September, 1992 (21.09.92), Claims (Family: none)	11
Y	JP 10-154521 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claims (Family: none)	11
Y A	JP 11-339824 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 December, 1999 (10.12.99), Claims; page 2, right column, line 41 to page 5, right column, line 1 (Family: none)	12-13, 15 14
Y	JP 11-16586 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 22 January, 1999 (22.01.99), Claims; page 4, right column, line 27 to page 5, right column, line 41 (Family: none)	12-13, 15
Y	JP 6-251779 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 September, 1994 (09.09.94), Claims; page 3, left column, line 8 to page 5, right column, line 21 (Family: none)	13, 15

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

The inventions of claims 1-11 relate to a method for manufacturing a polymer electrolyte fuel cell electrolyte film-electrode bond and involve a special technical feature that the method comprises the step of forming a hydrogen ion conductive polymer electrolyte film on a support, the processing step for reducing the adhesiveness between the support and the hydrogen ion conductive polymer electrolyte film, and the step of separating/removing the support. The inventions are thereby so linked as to form a single inventive general concept. The inventions of claims 12-15 relate to a method for manufacturing a polymer electrolyte fuel cell electrolyte film-electrode bond and involves a special technical feature that the method comprises the step of bonding a hydrogen ion conductive polymer electrolyte film and a catalyst layer via a coating layer and the step of removing the coating layer. The inventions thereby form a single inventive general concept. It is clear that these special technical features are different from each other.

Thus, the inventions of claims 1-11 and those of claims 12-15 are not so linked as to form a single general inventive concept. Therefore, it is clear that claims 1-15 do not satisfy the requirement of unity of invention.